

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROSPARK BİRİKTİRME VE
NİTRÜRLEME YÖNTEMLERİ İLE
DUBLEKS KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

FERHAT TOSUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROSPARK BİRİKTİRME VE
NİTRÜRLEME YÖNTEMLERİ İLE
DUBLEKS KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ

FERHAT TOSUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. KEMAL KORKMAZ

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT OF DUPLEX COATINGS
WITH ELECTROSPARK DEPOSITIONS
AND NITRIDING METHODS

FERHAT TOSUN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. KEMAL KORKMAZ

GEBZE
2020



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/01/2020 tarih ve 2020/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ferhat TOSUN'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Kemal KORKMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Yücel GENÇER

ÜYE

: Doç. Dr. Mediha İPEK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada DIN 1.8519 nitrasyon çeliğinden elde edilmiş altlıkların yüzeyi dubleks kaplama prosesleri ile geliştirilmiştir. Birinci grup numuneler ESD tekniği ile titanyum kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemine tabi tutulmuştur. İkinci grup numuneler önce tantalyum daha sonra titanyum kaplandıktan sonra gaz nitrürleme işlemine tabi tutulmuştur.

Yapılan kaplamaların mikroyapısı ve morfolojisi ışık mikroskobu, XRD, SEM, SEM-EDS analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca kaplamalara mikrosertlik ve “block on ring” aşınma testleri uygulanarak mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir.

Çelik altlıklar üzerinde yapılan ESD ve nitrür kaplama ile yüzeyde TiN, Ta₂N, Ti₂N gibi oldukça sert ve aşınma dayanımı yüksek fazlar, daha altta ise Fe₃N fazı oluşmuştur.

Karşılaştırma amacıyla yalnızca gaz nitrürleme işlemi uygulanan numunede beyaz tabaka bölgesinde 1289 HV_{0,025} maksimum sertliği görülürken, diğer kaplama yapılan numunelerde kaplama olan bölgesinde, titanyum nitrür oluşturulan numune 2181 HV_{0,025}, tantalyum nitrür ve titanyum nitrür oluşturulan numune ise 2162 HV_{0,025} sertlik değerlerine ulaştığı görülmüştür. Aşınma testi sonuçlarında ESD ve nitrürleme ile kaplanan malzemelerin aşınma dayanımının bariz bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ESD, Nitrürleme, Gaz Nitrürleme, Dubleks, Kaplama, Aşınma Testi, Aşınma Dayanımı.

SUMMARY

In this study, the surface of DIN 1.8519 nitriding steel substrate was improved with multiple coating processes. The first group of samples were coated with titanium by using ESD technique and then gas nitriding was applied. The second group of samples were first coated with tantalum and then with titanium, and then gas nitrided.

The microstructure and morphology of the obtained coatings were characterized by optical microscopy, XRD, SEM, SEM / EDX analyses. In addition, microhardness and “block on ring” abrasion tests were applied to investigate the coatings’ mechanical and tribological properties.

With ESD and nitride coating on steel substrate, hard phases such as TiN, Ta₂N, Ti₂N with high abrasion resistance were formed at the outer surface and Fe₃N phase was formed its underneath.

The maximum hardness of white layer of only gas nitrided sample was found as 1289 HV_{0,025}. In the coating areas of the other coated samples, the hardness value of titanium nitride created sample was obtained as 2181 HV_{0,025}. In addition, the hardness value of the sample that was created tantalum nitride and titanium nitride was found as 2162 HV_{0,025}. In the wear test results, it was observed that the wear resistance of the materials coated with ESD and nitriding significantly increased.

Key Words: Esd, Nitriding, Gas Nitriding, Duplex, Coating, Wear Test, Wear Resistant.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada yapıcı ve yol gösterici yardımlarından dolayı Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü öğretim üyesi danışman hocam sayın Doç. Dr. Kemal KORKMAZ'a ve tez yazım sürecindeki katkılarından dolayı Prof. Dr. Yücel GENÇER'e, deneysel çalışmaların sağlıklı şekilde yürütülmesine imkan sağlayan Mikrosan A.Ş.'ye ve Mikrosan A.Ş. teknik müdürü Abdullah DEMİRCİ'ye, deneylerin yürütülmesi ve tez yazım sürecinde yoğun bir şekilde katkıda bulunan mesai arkadaşım Kerem KORKMAZ'a, laboratuvar çalışmalarındaki katkılarından dolayı Uzman teknisyen Ahmet NAZIM ve Adem ŞEN'e tüm içtenliğimle teşekkürü bir borç bilirim.

Ve son olarak, bu günlere gelmemde pay sahibi olan maddi manevi desteklerini eksik etmeyen kıymetli aileme, her konuda yanımda olan, desteğini ve güvenini asla esirgemeyen sevgili eşim Cansu TOSUN'a içten teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROSPARK BİRİKTİRME (ESD) TEKNİKLERİ	2
3. NİTRÜRLEME	7
3.1. Difüzyon	8
3.2. Gaz Nitrürleme	10
3.2.1. Amonyagın Ayrışması ve Lehrer Diyagramı	11
3.2.2. Nitrürleme Kinetiği ve Nitrürleme Bölgelerinin Oluşum Süreci	15
3.2.3. Nitrürleme Bölgesinin Morfolojik Yapısı	16
3.2.3.1. Dış Nitrürleme Bölgesi (Beyaz Tabaka)	17
3.2.3.2. İç Nitrürleme Bölgesi (Difüzyon Bölgesi)	19
4. ÇOK KATMANLI (DUBLEKS) KAPLAMA	21
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
5.1. Materyal ve Metod	26
5.2. ESD Yöntemi ile Numunelerin Kaplanması	28
5.3. Gaz Nitrürleme İşleminin Yapılması	29
5.4. XRD Analizi	32
5.5. Mikrosertlik Testleri	32
5.6. Optik Mikroskopla Mikroyapı İncelemesi	34
5.7. SEM ve SEM-EDS Analizleri	34
5.7.1. Mikrosertlik İzlerinin İncelenmesi	34
5.7.2. SEM-EDS Analizi	34

5.8. Aşınma Testleri	35
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
6.1. XRD Analizi Sonuçları	38
6.2. Optik Mikroskop Sonuçları	41
6.3. SEM ve SEM-EDS Sonuçları	47
6.3.1. Mikrosertlik Test Sonuçları	47
6.3.2. Kesit Boyunca Noktasal Element Analiz Sonuçları (SEM-EDS)	61
6.3.3. Kesit Boyunca Çizgisel Element Analizlerinin Yapılması (Çizgi SEM-EDS)	65
6.4. Aşınma Testi Sonuçları	70
7. GENEL SONUÇLAR	74
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	79

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
K	: Difüzyon sabiti
μm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat Derece
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
D	: Difüzyon katsayısı
R_g	: Evrensel gaz sabiti
T	: Sıcaklık
ε	: Epsilon
γ'	: Gama üssü
K_n	: Nitrüleme potansiyeli
p_{NH_3}	: Amonyak gazının kısmi basıncı
p_{H_2}	: Hidrojen gazının kısmi basıncı
mA	: Miliamper
kV	: Kilovolt
W	: Watt
J	: Joule
μC	: Mikro coulomb
A	: Amper
μs	: Mikrosaniye
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
sn	: Saniye
dk	: Dakika
sa	: Saat
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DLC	: Elmas benzeri kaplama
ESD	: Elektrosark biriktirme
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi

HRC	:	Rockwell sertlik birimi
HV	:	Vickers sertlik birimi
PVD	:	Fiziksel buhar biriktirme
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
SEM/EDS	:	Taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımı spektrometresi
XRD	:	X ışınları kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: ESD yöntemi ile yüzey tabakası oluşumu. (1-baz malzeme(katot), 2- çalışma elektrodu(anot), 3- oluşturulan opsiyonel özelliklere sahip kaplama, 4- plazma, 5- difüzyon ya da reaktif-difüzyon bölge, 6- yakın çevre(koruyucu gaz), 7- uzak çevre(hava), 8- gaz sağlayan kanallara sahip elektrot tutucu, IR- kızılötesi radyasyon, UV- ultraviyole radyasyon)	5
3.1: Gaz nitrürleme sırasındaki reaksiyonlar. ((i) amonyakın ayrışması (ii) malzeme yüzeyinden azotun difüze olması)	12
3.2: Lehrer diyagramı.	13
3.3: L. Maldnzinski tarafından modernize edilmiş lehrer diyagramı.	14
3.4: Gaz nitrürleme işleminde yer alan ana işlem basamakları.	15
3.5: Nitrürleme bölgelerinin şematik olarak gösterimi.	17
3.6: Nitrürleme işlemi sırasında saf demirde bileşke tabanın oluşum aşamaları.	18
3.7: Gaz nitrürlenmiş 16MnCr5(üstte) ve C15(altta) çeliğinin mikroyapı ve sertlik profili, yavaş soğutma koşullarında. (BT: beyaz tabaka, DB: difüzyon bölgesi)	19
3.8: Gaz nitrürlenmiş DIN 1.8519 çeliğine ait mikroyapı görüntüsü ve nitrürleme bölgeleri. (x50)	20
3.9: Gaz nitrürlenmiş DIN 1.8519 çeliğine ait mikroyapı görüntüsü ve nitrürleme bölgeleri. (x100)	20
5.1: ESD kaplama işleminin tipik bir uygulama fotoğrafı.	29
5.2: Nitrex 412S atmosfer kontrollü gaz nitrürleme fırını.	30
5.3: Gaz nitrürleme işlemi öncesi numunelerin fırın sepetine asılmasını gösteren tipik bir fotoğraf.	31
5.4: Tipik iki aşamalı gaz nitrürleme prosesine ait tipik zaman-sıcaklık grafiği.	32
5.5: Mitutoyo HM-112 mikrosertlik ölçme cihazı.	33
5.6: Block on ring aşınma test sisteminin şematik gösterimi.	35

5.7:	“Block on ring” aşınma test cihazı.	36
6.1:	Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış(St) DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni.	38
6.2:	Sadece gaz nitrürleme işlemi uygulanmış(GN) DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni.	39
6.3:	ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış(TiGN) DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni.	40
6.4:	ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış(TaTiGN) DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni.	41
6.5:	Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmayan numune (St)’nin kesitten alınan optik mikroskop görüntüsü.	42
6.6:	Sadece gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (GN)’nin kesitten alınan optik mikroskop görüntüsü (x50).	43
6.7:	Sadece gaz nitrürleme (100 Sa) işlemi uygulanan numune (GN)’nin kesitten alınan optik mikroskop görüntüsü (x500).	43
6.8:	ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)’nin mikrosertlik izlerinin optik mikroskop görüntüsü.	44
6.9:	ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)’nin optik mikroskop görüntüsü.	45
6.10:	ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)’nin mikrosertlik izlerinin optik mikroskop görüntüsü.	46
6.11:	ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)’nin optik mikroskop görüntüsü.	46
6.12:	Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmayan numune (St)’nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin konumlarının SEM görüntüsü.	47
6.13:	Sadece gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (GN)’nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerin konumlarının SEM görüntüsü.	48

6.14:	ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)'nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin konumlarının SEM görüntüsü.	48
6.15:	ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin konumlarının SEM görüntüsü.	49
6.16:	Sonrasında gaz nitrürleme işlemi yapılmak üzere ESD işlemi ile Ti kaplanan numunenin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin SEM görüntüsü.	50
6.17:	Sonrasında gaz nitrürleme işlemi yapılmak üzere ESD işlemi ile Ti kaplanan numunenin kaplama bölgesinin sertlik değerleri.	51
6.18:	Sonrasında üzerine Ti kaplama yapılmak üzere ESD işlemi ile Ta kaplanan numunenin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin SEM görüntüsü.	51
6.19:	Sonrasında Ti kaplama yapılmak üzere ESD işlemi ile Ta kaplanan numunenin kaplama bölgesinin sertlik değerleri.	52
6.20:	Sadece gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (GN)'nin kesitinde beyaz tabaka bölgesinin mikrosertlik izlerinin SEM görüntüsü.	53
6.21:	Sadece gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (GN)'nin kesitinde beyaz tabaka bölgesinin mikrosertlik izlerinin sertlik değerleri.	54
6.22:	ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)'nin kesitinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin SEM görüntüsü.	55
6.23:	ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)'nin kesitinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin sertlik değerleri.	56
6.24:	ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin kesitinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin SEM görüntüsü.	56
6.25:	ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin kesitinde	58

titanyum bölgesinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin sertlik değerleri.	
6.26: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin kesitinde tantalyum bölgesinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin sertlik değerleri.	58
6.27: Yüzeyden metal içerisine doğru değişen mikrosertlik eğrileri.	60
6.28: Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış (St) numuneye ait SEM-EDS incelemesi yapılan bölge ve noktalar.	61
6.29: Sadece gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye(GN) ait SEM-EDS incelemesi yapılan bölge ve noktalar.	62
6.30: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye (TiGN) ait SEM-EDS incelemesi yapılan bölge ve noktalar.	63
6.31: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye (TaTiGN) ait SEM-EDS incelemesi yapılan bölge ve noktalar.	64
6.32: Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış (St) numuneye ait numunenin; a) SEM görüntüsü, b) çizgi SEM-EDS spektrumu.	66
6.33: Sadece gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye(GN) ait numunenin; a) SEM görüntüsü b) çizgi SEM-EDS spektrumu.	67
6.34: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye (TiGN) ait numunenin; a) SEM görüntüsü b) çizgi SEM-EDS spektrumu.	68
6.35: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye (TaTiGN) ait numunenin; a) SEM görüntüsü b) çizgi SEM-EDS spektrumu.	69
6.36: Aşınma testi sonucu oluşan block kütle kaybı.	71
6.37: Aşınma testi sonucu oluşan aşınma derinliği.	71
6.38: Aşınma testi boyunca anlık olarak oluşan aşınma-zaman grafiği.	72

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: ESD İşlem Parametreleri.	3
2.2: Bazı Gereksinimlere Göre Uygulanabilen ESD Kaplamalar.	6
3.1: Difüzyonla Yüzey Sertleştirme İşlemlerinin Bazılarının Karakteristik Özellikleri.	9
3.2: Bazı Alaşım Elementlerine Ait Nitrür Bileşikleri.	13
5.1: DIN 1.8519 Çeliğinin Kimyasal Kompozisyonu.	26
5.2: Kullanılan Numunelere Ait Tanımlamalar.	27
5.3: ESD Kaplama İşlemine Ait İşlem Parametreleri.	28
5.4: Gaz Nitrürleme İşlem Parametreleri.	32
5.5: Aşınma Test Parametreleri.	37
6.1: Sonrasında Gaz Nitrürleme İşlemi Yapılmak Üzere ESD İşlemi ile Ti Kaplanan Numunenin Kesitinde Oluşturulan Vickers İzlerinin Köşegen Uzunlukları.	50
6.2: Sonrasında Ti Kaplama Yapılmak Üzere ESD İşlemi ile Ta Kaplanan Numunenin Kesitinde Oluşturulan Vickers İzlerinin Köşegen Uzunlukları.	52
6.3: Sadece Gaz Nitrürleme (100 Sa) İşlemi Uygulanan Numune (GN)'nin Kesitinde Beyaz Tabaka Bölgesinin Mikrosertlik İzlerinin Köşegen Uzunlukları.	54
6.4: ESD Yöntemiyle Ti Kaplanmış ve Üzerine Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numune(TiGN)'nin Kesitinde Oluşturulan Mikrosertlik İzlerinin Köşegen Uzunlukları.	55
6.5: ESD Yöntemiyle Önce Ta, Sonra Ti Kaplanmış ve Daha Sonra Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numune(TaTiGN)'nin Kesitinde Titanyum Bölgesinde Oluşturulan Sertlik İzlerinin Köşegen Uzunlukları.	57
6.6: ESD Yöntemiyle Önce Ta, Sonra Ti Kaplanmış ve Daha Sonra Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numune(TaTiGN)'nin Kesitinde	57

	Tantalyum Bölgesinde Oluşturulan Sertlik İzlerinin Köşegen Uzunlukları.	
6.7:	Deneylere Ait Bölgelerin Gaz Nitrürleme Öncesi Ve Sonrası Ortalama Sertlik Değerleri.	59
6.8:	Herhangi Bir Yüzey İşlemi Uygulanmamış (St) Numuneye Ait SEM-EDS İncelemesi Yapılan Bölge Ve Noktaların % Ağırlıkça Elemental Dağılımları.	61
6.9:	Sadece Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numuneye(GN) Ait SEM-EDS İncelemesi Yapılan Bölge Ve Noktaların % Ağırlıkça Elemental Dağılımları.	62
6.10:	ESD Yöntemiyle Ti Kaplanmış Ve Üzerine Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numuneye (TiGN) Ait SEM-EDS İncelemesi Yapılan Bölge Ve Noktaların % Ağırlıkça Elemental Dağılımları.	63
6.11:	ESD Yöntemiyle Önce Ta, Sonra Ti Kaplanmış Ve Daha Sonra Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numuneye (TaTiGN) Ait SEM-EDS İncelemesi Yapılan Bölge Ve Noktaların % Ağırlıkça Elemental Dağılımları.	64
6.12:	Numunelere Uygulanan Aşınma Testine Ait Kütle Değişim Sonuçları.	70

1. GİRİŞ

Günümüzde yaşanan teknolojik gelişme ve atılımlar sayesinde mühendislik malzemelerinden beklenti oldukça artmıştır. Artan beklentiler ile birlikte mühendislik malzemelerinde kullanılan hammaddelerin mekanik, kimyasal, korozyon vb. özellikleri fazlasıyla önemli bir hale gelmiştir. Günümüz dünyasındaki değişim ve gelişim bilim insanlarını için yeni araştırma ve geliştirme alanları yaratmaya teşvik etmektedir. Bu bağlamda hammaddelerin daha efektif kullanılması, malzemelerden daha iyi sertlik, mukavemet, aşınma dayanımı, korozyon direnci sağlanmasına yönelik oldukça yoğun çalışmalar üzerinde durulmaktadır.

Son yıllarda oluşan bu ihtiyaca malzeme mühendisleri de oldukça yoğun katkı vermişlerdir. Oluşturan bilgi birikim ile yüzey mühendisliği ve kaplama teknolojileri alanında birçok gelişme kaydedilmiştir.

Yüzey sertleştirme işlemleri, malzeme içerisinde dinamik yükleri karşılayabilmek adına sünek, malzeme yüzeyinde ise aşınma ve yorulma dayanımı yüksek, oldukça sert, korozyona dayanıklı bir tabakanın elde edilmesi istendiğinde kullanılır. Bahsedilen yüzey bölgesi, yüzeyde yeni bir tabaka oluşturması ya da oluşturmaması açısından ikiye ayrılır.

Yüzeyde yeni bir tabaka oluşturan yüzey sertleştirme işlemleri; ince film kaplamalar, sert kaplamalar, biriktirme teknikleri ile kaplamalar vb. dir.

Yüzeyde yeni bir tabaka oluşturmayan yüzey işlemleri ise difüzyon mekanizmalarının aktif olduğu, malzeme yüzeyinden merkeze doğru karbon, azot, bor gibi yapıya sertlik kazandıran elementlerin emdirildiği, bu elementler ile difüzyon bölgesinde hammaddenin kimyasal kompozisyonunun değişiminin hedeflendiği karbürleme, nitrürleme, borürleme vb. gibi yöntemlerdir.

Son yıllarda endüstriyel kullanım alanlarına ve sektörel ihtiyaca göre, farklı tür yüzey modifikasyon teknikleri bir arada kullanılarak çok katmanlı (dubleks) yüzey işlemi adı verilen birden fazla türde yüzey işleminin bir arada kullanıldığı işlemler geliştirilerek farklı bir yüzey mühendisliği türü geliştirilmiştir.

Tez boyunca, ESD kaplama ve nitrürleme işlemleri ile titanyum ve tantalum kaplama işlemleri genel anlamda dubleks kaplama olarak belirtilecektir.

2. ELEKTROSPARK BİRİKTİRME (ESD) TEKNİKLERİ

Metalurjik kaplamalarda zorlu ortamlarda kullanım için en umut verici gelişmelerden biri elektrosпарк biriktirme tekniklerinin (electosпарк deposition, ESD) gelişimidir. ESD, bir elektrot malzemesini metal bir alt tabaka üzerine biriktirmek için kısa süreli, yüksek akımlı elektrik darbeleri kullanan, darbeli bir mikro ark işlem prosesidir [1].

ESD tekniği uzun yıllardan beri yoğun bir şekilde kullanılmış, genellikle metaller ve metal alaşımları, özellikle çelik, üzerine yüksek sertlikte materyallerinin biriktirilmesi için uygulanmıştır [2].

1944'te, torna takımları, matkaplar, frezeler, kalıplar, türbin bıçakları, jantlar, iticiler, eksantrik milleri gibi aşınmaya maruz kalan birçok parçanın hizmet ömrünü artırmak için Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği'nde (SSCB) sert yüzeyli ESD yönteminin çeşitli yönleri çalışılmış ve uygulanmıştır. 1974 yılında Johnson ve arkadaşları, ESD kaplamalarının nükleer reaktör uygulamalarındaki korozyon performansı araştırmalarını bildirmişlerdir. Yapılan çalışmalar ile birlikte, daha iyi kaplama homojenliği, daha düzgün yüzey kaplamaları, işlemin iyileştirilebilirliği, tekrarlanabilirliği ve kontrolü gibi, kaplamaların tatminini arttırıcı gelişmeler ortaya çıkmıştır [3].

ESD tekniği genellikle bir mikro ark kaynağı işlemi olarak tanımlanmaktadır. Örneğin, ESD işlemi sırasında, biriken elektrot, alt tabaka yüzeyine anlık olarak hafif basınçla temas eder. Bu aşamada tortu elektrotunun altlık yüzeyine yapışmasını önlemek için elektrot hareketini korumak gerekmektedir. Tablo 2.1'de ESD işlemine özgü önemli işlem parametreleri (elektrot, altlık, koruyucu çevre, elektriksel özellikleri ve diğer) ve bu parametrelere ait işlem bileşenleri bulunmaktadır. Bu bileşenlerden herhangi birinin değiştirilmesi, ortaya çıkan birikimin özelliklerinin ve kalitesinin değişmesine neden olacaktır [3].

Tablo 2.1: ESD İşlem Parametreleri.

Elektrot Parametreleri	Altlık Parametreleri	Koruyucu Çevre Parametreleri	Elektriksel Parametreler	Diğer Parametreler
Malzeme	Malzeme Yüzeyi	Koruyucu Gaz Tipi	Güç Girişi	Sistem Verimliliği
Geometri	Yüzey temizliği	Akış Hızı	Voltaj	Paso Sayısı
Hareket Hızı	Sıcaklık	Sıcaklık	Kapasitans	Pasoların Çakışması
Temas Basıncı	Geometri	Akış Geometrisi	Kıvılcım (Spark) Hızı	Kıvılcım (Spark) Süresi
Uygulama Yönü ve uyumu				

ESD yöntemi, makine parçalarının ve aletlerinin çalışma yüzeylerini güçlendirmek ve onarmak için en verimli kaplama yöntemlerinden biridir. ESD kaplama, elektro biriktirme veya diğer yüzey tekniklerine kıyasla bazı benzersiz avantajlar göstermektedir. Metalurjik açıdan, bu yöntemin ana avantajı: altlık ve kaplama, alt tabaka malzemesinin çevre sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta kalacak kadar düşük bir toplam ısı girdisi ile alaşımlanmaktadır. Bu nedenle, kaplama sürecinde altlığın metalurjik yapısı nispeten değişmez. Termal bozulmalar ve artık gerilmeler de bu sayede en aza indirilerek, aşınmaya ve/veya korozyona dayanıklı kaplamalar üretilmektedir. ESD yönteminin diğer önemli avantajı, elektrot olarak herhangi bir elektrik iletkenini kullanma yeteneğidir; böylece çeşitli yüzey tipleri oluşturulabilir. Ayrıca proses ekipmanları nispeten ucuz ve taşınabilir [4].

ESD tekniklerinin kullanım sınırlamaları aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır [1], [5];

- Malzemeye bağlı olarak maksimum 250 µm kaplama kalınlığı
- Bazı malzemelerde bulunan gerilmeyi önleyici çatlamaların oluşması

- Hem altlık hem de kaplama malzemesinin elektriksel olarak iletken olması gerekliliği
- Kaplama hızının yetersiz olması
- Bazı uygulamalar için kaplama parametrelerinin kapsamlı optimizasyon gerekliliği

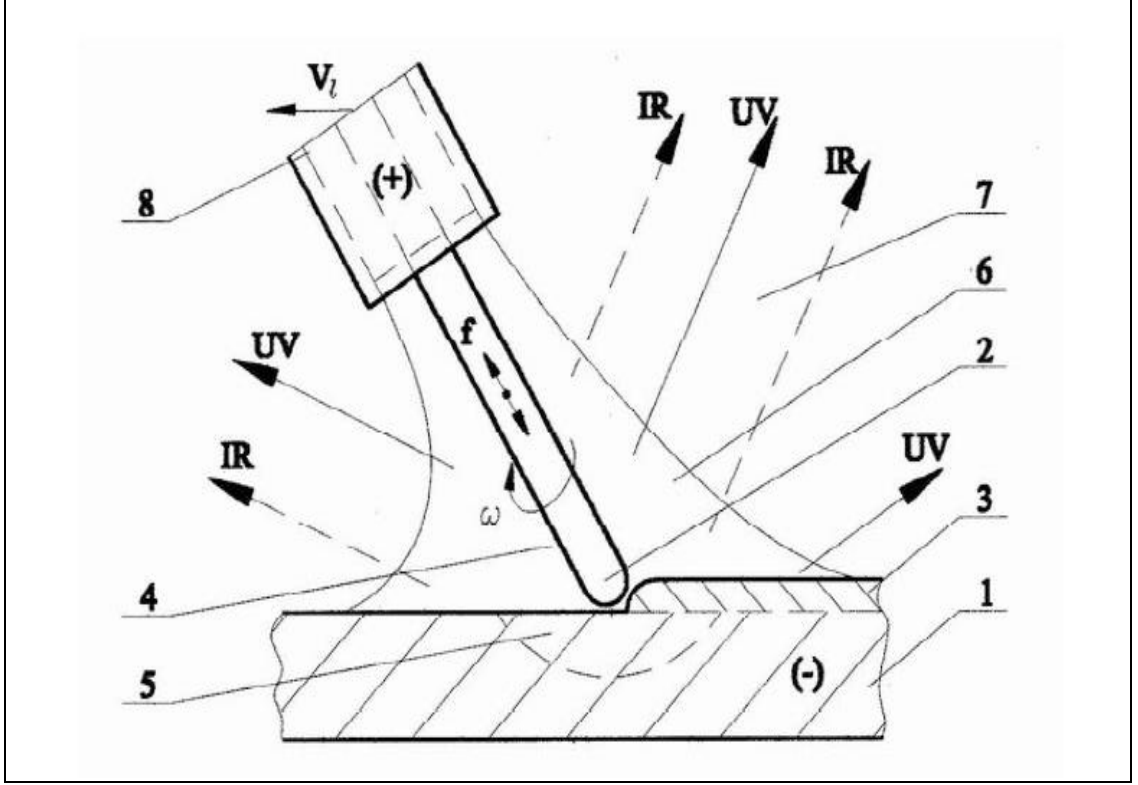
ESD yönteminin kullanım sınırlamalarının yanında yöntemin kullanılmasını cazip kılan birçok avantajı mevcuttur. ESD tekniklerinin kullanım avantajları aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir [1], [5];

- Altlık malzeme ile çok yüksek yapışma gücüne sahip, parçalanmayan metalürjik bağla bağlanan bir tabaka oluşması,
- Düşük ısı girişı ile yüzeydeki bozulmayı veya metalurjik değışikliklerin minimize olması,
- Hızlı katılaşma sayesinde özel özellikler ve amorf tabakaların mümkün olması
- Altlık malzeme için ön hazırlık gereksinimi olmaması,
- Kolayca tekrarlanabilen ya da otomatikleştirilebilen sürecinin olması,
- Operatör eğitiminin kolay olması,
- Taşınabilir ekipman ve süreç,
- Karmaşık şekillere kolayca uygulanabilmesi,
- Neredeyse tüm metallere uygulanabilmesi,
- İnce tane yapılı tabakaların elde edilmesi.

ESD teknikleri bir yüzey işleme teknolojisi olarak giderek daha popüler hale gelmektedir. ESD tekniği ile yapılan kaplamalar, implantlar, kesici alet uçları vb. üretmek için endüstride sıklıkla uygulanmaktadır. Ayrıca aşınma ve korozyona karşı dayanıklı olduğu bilindiğinden, gemi pervanesi bileşenleri, döküm kalıpları, yakıt besleme sistemi bileşenleri, egzoz sistemi bileşenleri gibi alanlarda da ESD teknikleri sıklıkla uygulanmaktadır. Kaplamalar elle çalıştırılan ekipmanlarla manuel olarak veya robotlu sistemlerle uygulanabilirler [2].

Günümüzde teknolojik işlemlerde çeşitli ESD yöntemleri uygulanmaktadır. Bunların oluşturduğu yüzey katmanı, iç ve geometrik yapının karmaşık özellikleri ile

karakterize edilmektedir. Yüzey tabakasının (kaplamaların) ESD tekniği ile yüzey tabakası oluşum sistemi Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir [2].



Şekil 2.1: ESD yöntemi ile yüzey tabakası oluşumu. (1-baz malzeme(katot), 2- çalışma elektrodu(anot), 3- oluşturulan opsiyonel özelliklere sahip kaplama, 4- plazma, 5- difüzyon ya da reaktif-difüzyon bölgesi, 6- yakın çevre(koruyucu gaz), 7- uzak çevre(hava), 8- gaz sağlayan kanallara sahip elektrot tutucu, IR- kızılötesi radyasyon, UV- ultraviyole radyasyon)

Elektrospark biriktirme (ESD) yöntemi, yoğunlaştırılmış enerji akışı gerektiren bir kaplama yöntemidir. ESD işleminde, çalışma elektrodunu (anot), baz malzeme (katot) ile alaşımlamak için kısa süreli yüksek akım-düşük voltajlı elektrik darbeleri kullanılır. İşlem sırasında, sarf elektrot, altlık malzemeye yaklaştırılır; elektrot ve altlık arasında yüksek kapasiteli kapasitörlerden depolanan enerjinin deşarjı gerçekleştirilerek elektrot malzemesinin küçük bir kısmı elektrottan çıkarılır ve altlığa aktarılır. Elektrik darbesi çok kısa olmasına rağmen; bu elektrot malzemesinin (aşınmış malzeme) bir kısmını eriterek veya buharlaştırarak substrat üzerinde bir eritme havuzu üretmek için yeterli enerjiye sahiptir. Aktarılan malzemeler substrat üzerine çökeltilir, buradaki çökeltile malzemeler altlık malzeme ile alaşımlanır. Çok kısa süreli elektriksel darbeleri kullanıldığından, her darbe sırasında küçük bir

malzeme aktarılır ve biriken malzemeler altlıkta bir sıçrama şekli ile hızla katılaşır. Böylece birikerek baz malzemenin üzerini örtmesi ve kaplama işleminin gerçekleşmesi sağlanır [6].

Literatürde çok çeşitli elektrot ve altlık malzeme kombinasyonları araştırılmıştır. Araştırmalara göre ESD yöntemi ile belirli dayanım değerlerini arttırmak üzere uygulanabilen örnek kaplamalar Tablo 2.2’de gösterilmiştir [3].

Tablo 2.2: Bazı Gereksinimlere Göre Uygulanabilen ESD Kaplamalar.

Aşınma Dayanımı	Korozyon Dayanımı	Özel Yüzey Uygulamaları
W, Cr, Ti, Ta, Hf, Mo, Zr, V, Nb gibi elementlerin sert karbürleri	Paslanmaz çelikler	Ni ve Co bazlı süperalaşımlar
Sert dolgu alaşımları: Stellites ¹ , Triballoys ² , Colmonoys ³	Hastelloys ⁴ Inconels ⁵ , Monels ⁶	W, Ta, Mo, Nb, Re, Hf gibi refrakter alaşımları
Cr, Ti, Zr, Ta gibi elementlerin borürleri	Fe, Ni, Ti gibi elementlerin alüminidleri	Soy Metaller (Au, Pt, Ag, Pd, Ir)
Cr, Ti, Ta, Nb, gibi elementlerin nitrürleri	FeCrAlY, NiCrAlY, CoCrAlY	Diğer Alaşımlar (Fe, Ni, Cr, Co, Al, Ti, V, Sn, Er, Zr, Zn)
İntermetalikler ve sermetler	Al ve Al bronz alaşımları	

¹ Deloro-Stellite Co., Goshen, IN

² Deloro-Stellite Co., Goshen, IN

³ Wall Colmonoy Corp., Detroit, MI

⁴ Haynes International, Kokomo, IN

⁵ International Nickel Co, Huntington, WV

⁶ International Nickel Co, Huntington, WV

3. NİTRÜRLEME

Nitrürleme işlemi, altlık malzeme üzerinde sertleştirilmiş yüzey tabakalarının üretimi için metalürjideki en önemli termokimyasal işlemlerden biridir. Azotun malzemeye difüzyonu, ince bir dış bileşik tabaka (beyaz tabaka) ve kalın iç difüzyon tabakası içeren bir nitrit tabakasının oluşumuna yol açar. Bileşik katman epsilon fazından (ϵ) ve gama üssü fazından (γ') oluşur. Difüzyon katmanı, ferrit kafeste çözülmüş arayer katı azot çözeltilerinden oluşur. Korozyon ve aşınma özelliklerinin geliştirilmesi, bileşke katmanın yapısına bağlanabilir. Bu nedenle nitrürleme işleminde nitrojen konsantrasyon profilini ve bileşik tabakanın faz kompozisyonunu öngörmek gerekmektedir [7].

Atomik azotun (N) bir bileşenin yüzeyine eklenmesini içeren nitrürleme ısıtılma işlemi, son yıllarda yüzey modifikasyon işleminde kullanılan çok yönlü ve etkili bir yöntem olmuştur. Nitrürleme işleminin teknik bir süreç olarak ortaya çıkışı, 20. yüzyılın başlarında Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Adolph Machlet ve Almanya'daki Adolph Fry'ın çalışmaları sonucunda olmuştur ve nitrürleme prosesleri o zamandan beri giderek genişleyen bir uygulama alanı haline gelmiştir.

Atomik azotun çelik yüzeyine difüzyonunu sağlamak için çeşitli yöntemler mevcuttur:

- Tuz Banyoları (Siyanür çözeltileri)
- Plazma(İyon) Nitrürleme (İyonize edilmiş $\text{NH}_3\text{-H}_2$ gazları)
- Gaz Nitrürleme ($\text{NH}_3\text{-H}_2$ karışımları) [8]

Nitrürleme işlemi uygulanan parçalara örnek olarak dişliler, krank milleri, valf parçaları, ekstrüzyon vida ve silindirleri, pres döküm kalıpları, dövme kalıpları, alüminyum ekstrüzyon kalıpları, enjektörler ve plastik kalıp çelikleri verilebilir. Nitrürleme işlemiyle çeliğin iyileştirilen özellikleri aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- Yüksek yüzey sertliği ve aşınma mukavemeti,
- Yüksek yorulma mukavemeti ve düşük yorulma çentik hassasiyeti,
- Paslanmaz olmayan çelikler için iyileşmiş korozyon direnci,
- Yüksek boyutsal kararlılık,
- Düşük sürtünme katsayısı.

3.1. Difüzyon

Yüzeyde yeni tabaka oluşturmeyan yüzey işlemlerinin (nitrürleme, karbürleme, borürleme vb.) oluşumu sırasındaki baskın mekanizma difüzyondur. Difüzyon mekanizmalı işlemlerde amaç, difüzyon sağlanan bölgedeki kimyasal kompozisyonu modifiye ederek sertleştirici elementlerin yapıya takviyesinin sağlanmasıdır. Difüzyon yöntemleri bir parçanın tüm yüzeyinin etkili bir şekilde sertleşmesine izin vermektedir ve genellikle çok sayıda parçanın yüzey sertleştirilmesinde kullanılmaktadır [9].

Difüzyon mekanizmasında kullanılan temel işlem termokimyasaldır. Sertleşme sağlayıcı elementlerin, parçanın yüzey ve yüzey altı bölgelerine difüzyonunu arttırmak için bir miktar ısıya gereksinim bulunmaktadır. Difüzyonun derinliği, aşağıdaki gibi bir zaman-sıcaklık bağımlılığı sergilemektedir:

$$\text{Difüzyon derinliği} = K\sqrt{\text{Zaman}} \quad (3.1)$$

Denklemde, difüzyon sabiti, K, sıcaklığa, malzemenin kimyasal bileşimine ve verilen bir sertleştirme türünün konsantrasyon gradyanına bağlıdır. Sıcaklık açısından, difüzyon sabiti, mutlak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak üstel olarak artar. Konsantrasyon gradyanı, yüzey kinetiğine ve belirli bir prosesin reaksiyonlarına bağlıdır [10].

Difüzyonla sertleştirme yöntemleri arasında çeşitli sertleştirme elemanları (karbon, azot veya bor gibi) ve sertleştirme elemanlarını parçanın yüzeyine taşımak ve yüzeyden merkeze difüzyonu sağlamak için kullanılan işlem yönteminin çeşitli varyasyonları bulunmaktadır. Maruz kalmaya yönelik proses yöntemleri, sertleşen türlerin gaz, sıvı veya iyonlar formlarında kullanılmasını içermektedir. Bu proses varyasyonları doğal olarak difüzyon derinliği ve sertlik profilinde farklılıklar yaratmaktadır (Tablo 3.1.) [10].

Tablo 3.1: Difüzyonla Yüzey Sertleştirme İşlemlerinin Bazılarının Karakteristik Özellikleri.

Proses	Difüzyon Bölgesinin Bileşenleri	Proses Sıcaklığı (°C)	Tipik Difüzyon Derinliği	Difüzyon Bölgesi Sertliği (HRC)
Gaz Sementasyon	Difüze karbon	815-980	125 µm–1,5 mm	50-63
Sıvı Sementasyon	Difüze karbon	815-980	75 µm–1,5 mm	50-65
Gaz Nitrürleme	Difüze azot ve azot bileşikleri	480-590	125 µm-0,75 mm	50-70
Tuz Nitrürleme	Difüze azot ve azot bileşikleri	510-565	2,5 µm-0,75 mm	50-70
İyon Nitrürleme	Difüze azot ve azot bileşikleri	340-565	75 µm-0,75 mm	50-70
Ferritik Nitrokarbürizasyon	Difüze azot ve difüze karbon	565-675	2,5 µm-25 µm	40-60
Gaz Karbonitrürleme	Difüze azot ve difüze karbon	760-870	75 µm-0,75 mm	50-65
Borürleme	Difüze bor ve bor bileşikleri	400-1150	12,5 µm-50 µm	40-70

Difüzyon, denge dışı kinetik bir işlemdir. Genellikle, difüzyonun atomik veya moleküler ölçekte homojenleşmesine veya bir fazdaki kimyasal bileşenlerin karışmasına neden olan bir taşıma işlemi olduğu düşünülmektedir. Malzeme yüzeyinden yoğun bir şekilde yabancı atom girişinden dolayı yüzeyde; nitrürleme işlemi için azotça, karbürleme işlemi için karbonca, borürleme işlemi için borca, yüksek konsantrasyonlu alandan düşük konsantrasyonlu alana atomların taşınmasına yol açan bir konsantrasyon gradyanı ortaya çıkar. Difüzyon, sistemi kimyasal dengeye getirmeye çalışır. Difüzyon doğal bir süreçtir ve bu nedenle, her zaman Gibbs serbest enerjisindeki azalma ile gerçekleşmektedir. Difüzyon, katılarda mümkün olan tek önemli taşıma işlemidir. Katılarda, difüzyon, ilgilenilen fazın kafes simetrisini göz önüne alarak bir fazda çözünen atomların ve moleküllerin hareketini ifade etmektedir. Termal olarak aktif bir işlemdir ve yüksek sıcaklıklarda üstel olarak daha hızlı hale gelmektedir. Difüzyon katsayısı, sıcaklığa bağlı olabilir, çünkü difüzyon, termik olarak aktive edilmiş bir işlem olarak tanımlanabilir. Yeni bir konuma geçmek için

atomun kristaldeki potansiyel bariyerleri geçmek için belirli bir enerjiye (aktivasyon enerjisi, E_a) sahip olması gerekmektedir. Sıcaklık, bu engeli aşması için atomu enerjiyle besler. Difüzyon katsayısı ve sıcaklık ilişkisi Arrhenius bağıntısı ile açıklanmaktadır.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) \quad (3.2)$$

Denkleme göre, D , difüzyon katsayısı, D_0 ise malzemeye bağlı sabittir. E_a , difüzyonun gerçekleşebilmesi için gereken aktivasyon enerjisini, R_g evrensel gaz sabitini, T ise sıcaklığı ifade etmektedir [11], [12].

3.2. Gaz Nitrürleme

Gaz nitrürleme, özellikle makine parçalarının ve ekipmanlarının imalatını içeren kapsamlı endüstriyel uygulamalarda en yaygın şekilde kullanılan yüzey modifikasyon işlemlerinden biridir. Altlık malzemenin kontrollü bir nitrürleme atmosferine maruz bırakıldığı, kaplama biriktirme tekniklerinden farklı olarak, difüzyon tabanlı bir yüzey işlemi olarak sınıflandırılmaktadır. Gaz nitrürleme işlemi, demir alaşımlarının yorulma, aşınma ve korozyon direncini arttırmak, çeliklerin titanyum veya alüminyum alaşımları gibi hafif alaşımların yerine kullanılması eğiliminin arttırılmasını sağlamak; demir dışı alaşımlarda ise aşınma direnci arttırmak amaçlarıyla uygulanmaktadır. Titanyum ve alüminyum alaşımları yüksek korozyon ve yorulma direnci vb. nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada kullanılmak üzere çekici malzemelerdir. Demir dışı bu alaşımların da aşınma ve korozyon direncini arttırmak üzere gaz nitrürleme işlemini de içeren çeşitli yüzey mühendisliği teknolojileri kullanılmaktadır [13].

Demir alaşımları için endüstriyel imkânlar çerçevesinde gaz nitrürleme işlemi, 400-650°C sıcaklık aralığında uygulanabilmektedir. Fakat 400°C gibi düşük sıcaklıklarda, gaz nitrürleme işleminde azot gazı kaynağı olarak kullanılan amonyağın ayrışma oranının yavaşlığı, 650°C gibi yüksek sıcaklıklarda ise işlem gören parçada oluşabilecek çarpılma sorunları sebebiyle, demir-azot sisteminin A_{c1} sıcaklığının altında olan 500°C ile 590°C arasında uygulanması tercih edilmektedir. Bu nedenle gaz nitrürleme işlemi literatürde “ferritik gaz nitrürleme” olarak da adlandırılmaktadır [14].

Demir dışı alaşımların (titanyum ve alüminyum alaşımlarının) nitrürlenmesinde, titanyum yüzeylerde TiN ve Ti₂N, alüminyum yüzeylerde ise AlN'den oluşan bir bileşke tabaka oluşmaktadır. Titanyum alaşımlarında, α-Ti'deki azotun yüksek çözünürlüğü nedeniyle, azot arayer atomları ile kuvvetlendirilmiş bir difüzyon bölgesi, bileşke tabakanın altında gelişir. Bileşke tabaka, yüzey sertliğini ve titanyum yüzeylerin aşınma direncini arttırırken, difüzyon bölgesi, bileşik katman için mekanik destek sağlayarak nitrürlenmiş Ti yüzeylerinin yük taşıma kapasitesini arttırır. Bununla birlikte, alüminyum alaşımlarının nitrürlenmesi, alüminyumdaki azotun çözünmezliği, alüminyum ve alüminyum nitrür arasındaki yüksek termal genleşme uyumsuzluğu ve alüminyum alaşımlarının yüzeyinde doğal olarak oluşan oksit tabakası nedeniyle daha zor olma eğilimindedir. Ayrıca, tipik gaz nitrürleme sıcaklığı, titanyum alaşımları için çözeltiliye alma sıcaklığının 0,55-0,65 katı aralığında, alüminyum alaşımları için tavlama sıcaklığının 0.75-0.85 katı aralığında bulunmalıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda işlem yapılması halinde substratların mikroyapısı ve özellikleri üzerinde zararlı etkiler yaratması muhtemeldir [13].

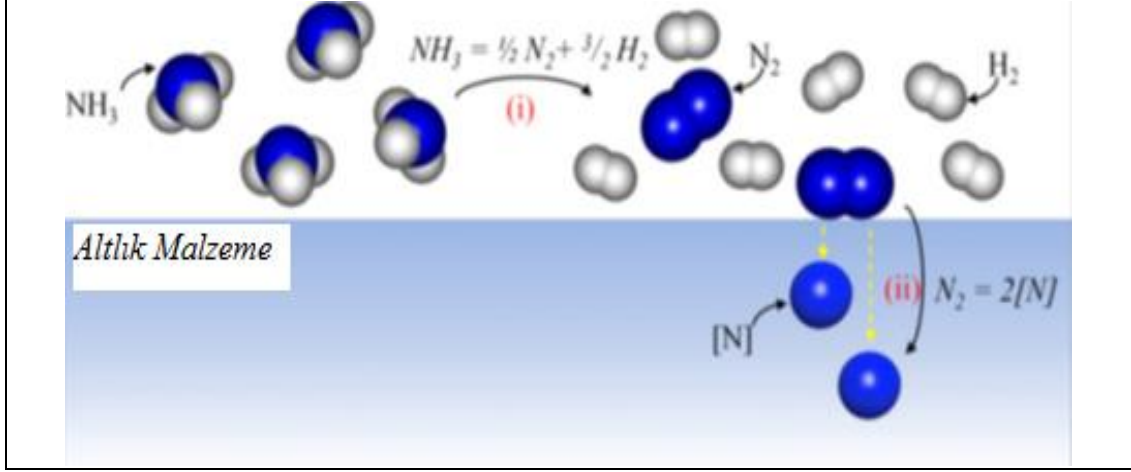
3.2.1. Amonyakın Ayırışması ve Lehrer Diyagramı

Ortamda amonyak(NH₃) gazı ya da amonyak gazı içeren bir ortam oluştuğunda, metaller veya metal alaşımları hızla nitrasyon reaksiyonlarına girebilir. Bu sebepten ötürü amonyak gazı yüzey sertleştirme işlemlerinde sıkça kullanılmaktadır.

Bir NH₃-H₂ gaz karışımında bir katı metal altlığın nitrürlenmesi, N₂ gazının altlık ile belirli bir basınç altında teması geçmesinin bir sonucudur. Bu ifade, Gibbs enerjisinin (ve dolayısıyla kimyasal potansiyelin) bir durum değişkeni olmasının sonucudur. Bu nedenle, nihai bir duruma ulaşmak için izlenen reaksiyon zinciri aşağıdaki gibi sıralanabilir [8]:



Amonyak gazı kararsız bir karakter gösterir ve 400°C den daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında moleküler N₂ ve moleküler H₂'ye ayrışır. Amonyakın ayrışma süreci şematik olarak Şekil 3.1 'de gösterilmiştir [13].



Şekil 3.1: Gaz nitrüleme sırasındaki reaksiyonlar. ((i) amonyağın ayrışması (ii) malzeme yüzeyinden azotun difüze olması)

NH₃ tamamen N₂ ve H₂'ye ayrıldıktan sonra, nitrasyon potansiyeli Denklem 3.6 ile tanımlanır. Altlık malzemedeki azot emilimini arttırmak için moleküler NH₃ metal yüzey üzerinde ayrıştırılmalı ve böylece ayrıştırılmış atomik azotun metal yüzeyinde çözünmesine izin verilmelidir. Bu nedenle, nitrüleme reaksiyonlarını arttırmak için, atomik azot üretimi maksimum seviyeye çıkarılmalı, mümkün olduğu kadar ayrılmamış amonyak metal yüzeyine temas ettirilmelidir. Demir yüzeyindeki nitrüleme potansiyeli aşağıdaki bağıntı ile belirlenir:

$$K_N = \frac{p_{NH_3}}{(p_{H_2})^{\frac{3}{2}}} \quad (3.6)$$

Denkleme göre p_{NH_3} ve p_{H_2} , NH₃ ve H₂ gaz bileşenlerinin kısmi basınçlarıdır [8], [15].

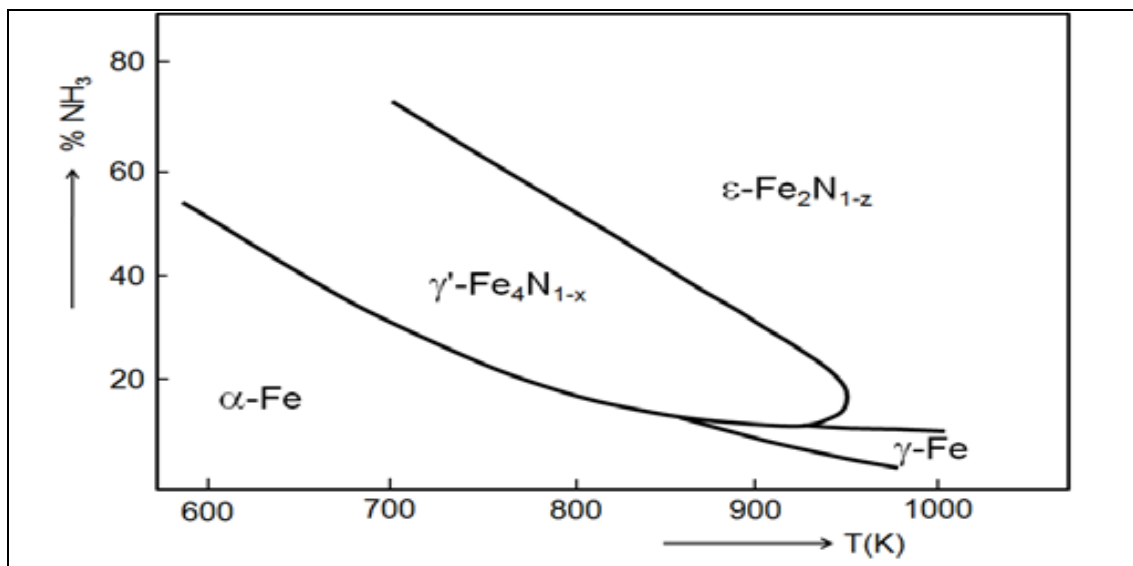
Nitrasyon potansiyeli $\frac{p_{NH_3}}{(p_{H_2})^{\frac{3}{2}}}$ ile orantılıdır. Atmosferdeki amonyak kısmi basıncının

veya konsantrasyonunun artması, nitrasyon için termodinamik potansiyeli artırır. Metaldeki azot çözünürlük sınırını aştığında, alaşım elementleri ve azot arasında oluşan etkileşim ile nitrür bileşiklerinin çökmesi gerçekleşir. Mühendislik alaşımları için önemli alaşım elementlerinin nitrürleri Tablo 3.2'de verilmiştir [15].

Tablo 3.2: Bazı Alaşım Elementlerine Ait Nitrür Bileşikleri.

Element	Nitrürleri		
Demir	Fe_4N	Fe_2N	
Krom	CrN	Cr_2N	
Molibden	MoN	Mo_2N	
Tungsten	WN	W_2N	
Alüminyum	AlN		
Titanyum	TiN	Ti_2N	
Niobyum	NbN	Nb_2N	Nb_4N_3
Tantalyum	TaN	Ta_2N	Ta_3N_5
Zirkonyum	ZrN		
Hafniyum	HfN		
Silisyum	Si_3N_4		
Bor	BN		
Vanadyum	VN		
Mangan	Mn_4N	Mn_2N	Mn_3N
Magnezyum	Mg_3N		

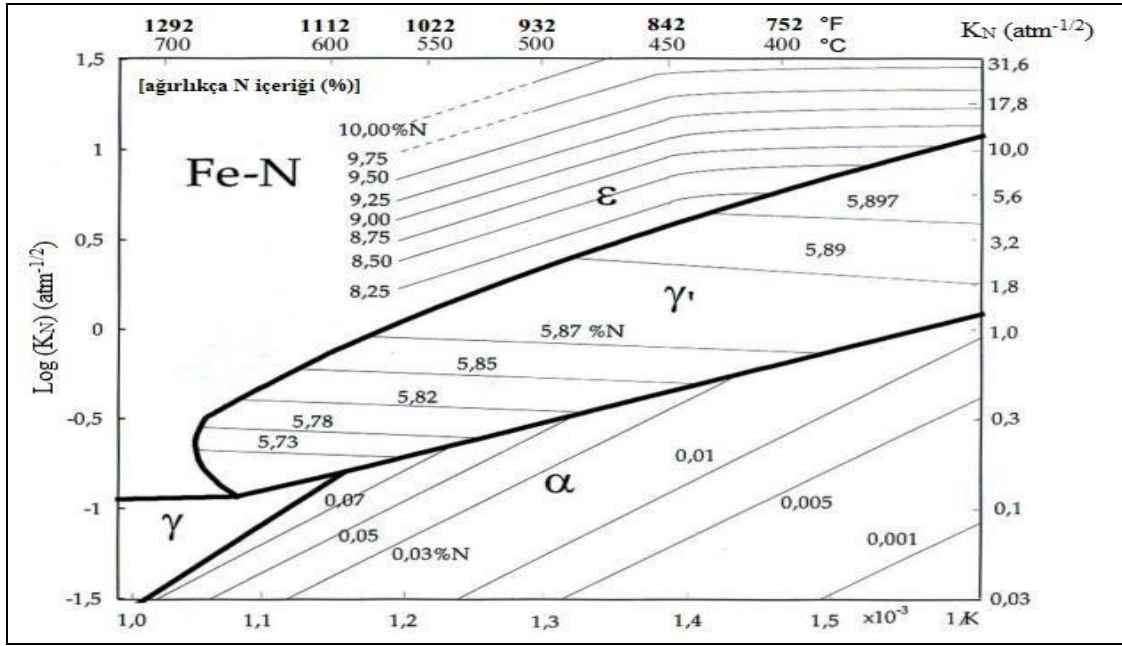
Demir-azot sisteminde nitrürleme işlemi sırasında dengeli halde oluşan kararlı faz bölgeleri Şekil 3.2’de Lehrer’e ait denge diyagramında tanımlanmış [16].



Şekil 3.2: Lehrer diyagramı.

Diyagrama göre atmosferde bulunan %NH₃ oranına ve ortam sıcaklığına bağlı oluşan kararlı faz bölgeleri görülmektedir.

L. Maldnzinski tarafından Lehrer diyagramı yeniden yorumlanmış ve nitrürleme potansiyeli, sıcaklık, oluşan kararlı fazlar, ortamdaki azot konsantrasyon miktarı arasındaki ilişkiler göz önünde bulundurularak modernize edilmiş yeni bir diyagram ortaya çıkarılmıştır. Modernize edilmiş Lehrer diyagramı Şekil 3.3'te gösterilmiştir [17].



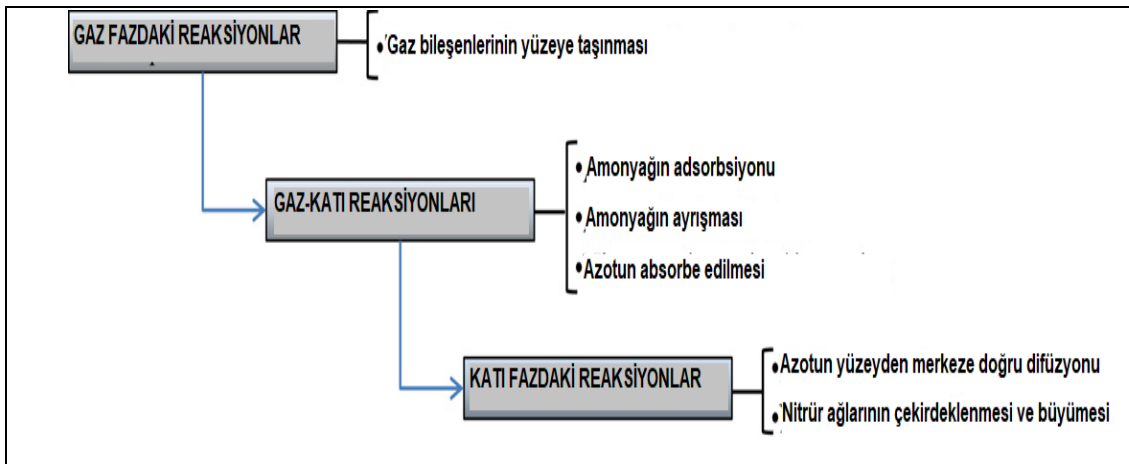
Şekil 3.3: L. Maldnzinski tarafından modernize edilmiş lehrer diyagramı.

Modernize edilmiş Lehrer diyagramına göre nitrürleme proses parametlerinde seçilecek olan nitrürleme potansiyeli(K_n) değeri ve sıcaklığa karşılık gelen denge fazları belirlenebilmekte ve bu faz dağılımlarına göre istenilen karakterde malzeme yüzeyi tasarımı yapılabilmektedir.

3.2.2. Nitrürleme Kinetiği ve Nitrürleme Bölgelerinin Oluşum Süreci

Gaz nitrürleme işleminde, fırın atmosferinin amonyak gazıyla doldurulmasından, malzeme yüzeyinde nitrürleme bölgeleri oluşana kadarki süreçte bazı kritik basamaklar bulunmaktadır.

Şekil 3.4'te gaz nitrürleme işlemi sırasındaki bazı ana adımların bir özeti gösterilmiştir [13].



Şekil 3.4: Gaz nitrürleme işleminde yer alan ana işlem basamakları.

Şekil 3.4'te nitrürleme kinetiğinin belirlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken ana işlem adımları belirtilmiştir. Bu adımlara göre;

- İlk adımda yer alan gaz fazdaki reaksiyonlar; azot içeren ortamın(NH_3)malzeme yüzeyine taşınması, kontrollü ve homojen nitrürleme atmosferi sağlanmasını içermektedir.
- İkinci adımda yer alan gaz ve katı fazdaki reaksiyonlar; Amonyak gazının işlem parçası yüzeyine çarpması ve yapışması, azot ve hidrojene ayrışması, sonrasında yüzey tarafından azotun emilimini içermektedir. Yüzey pürüzlülüğü, yüzeyin kimyasal ve faz bileşimi, kristalografik yönelimi gibi birçok faktör bu adımın kinetiğine katkıda bulunmaktadır.
- Üçüncü ve son adımda katı fazda gerçekleşen reaksiyonlar; azot atomlarının malzeme yüzeyinden içeriye doğru difüzyonu ve nitrürlerin oluşumunu kapsamaktadır [13].

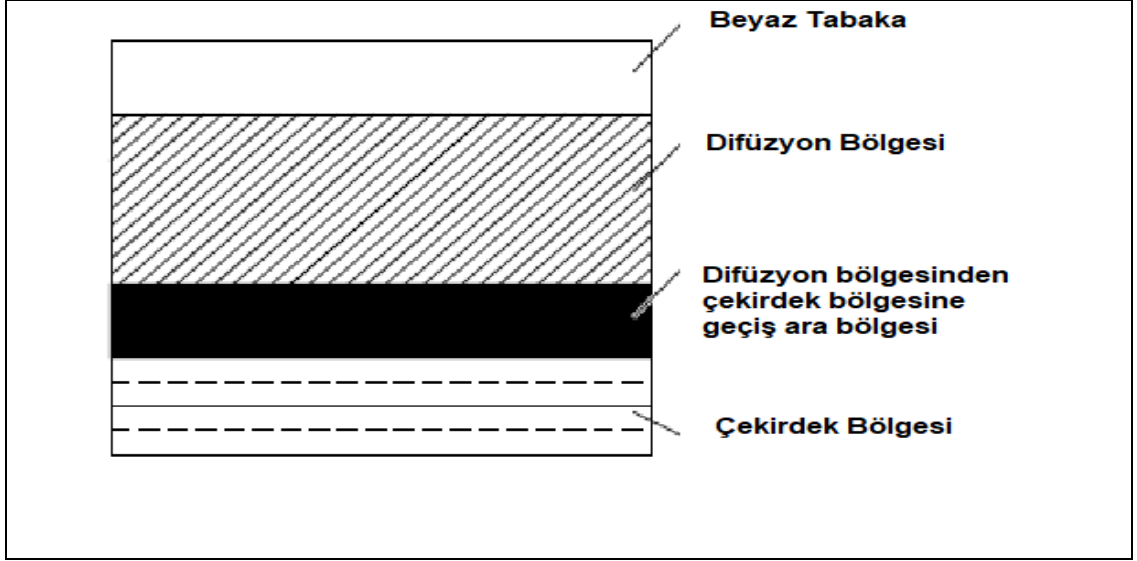
3.2.3. Nitrürleme Bölgesinin Morfolojik Yapısı

Gaz nitrürleme işlemi sonrasında farklı sertlik, aşınma, korozyon vb. özellikler gösteren farklı bölgeler ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan bu bölgelere çelik yüzeyinden merkeze doğru, beyaz tabaka bölgesi, difüzyon bölgesi ve çekirdek bölgesi adı verilmektedir. Nitrürleme bölgelerinin oluşumu, azot atomlarının demir kafesi içerisine arayer difüzyonu prensibi ile gerçekleşmesi sonucunda meydana gelmektedir. Tüm nitrürleme tabakaların büyümesi ve morfolojisi difüzyon mekanizması ile kontrol edilmektedir.

Nitrürleme işlemi, amonyağın çelik yüzeyine çarparak ayrıştığı ve daha sonra elemental azotun yüzey tarafından emilmesi ile başlayan bir süreçtir. Azotun emilimi ile birlikte, demir kafes yapısının bünyesinde çözündürebildiği maksimum azot oranı aşıldığında, metal yüzeyinde ve yüzeyden içeriye doğru bir dizi çekirdeklenmiş büyüme alanları oluşmaya başlamaktadır. Çekirdeklenen bu bağımsız nitrür büyüme alanları, nihayetinde birleşerek “bileşke tabaka” veya daha yaygın olarak kullanılan tabirle “beyaz tabaka” adı verilen bölgeyi oluşturmaktadırlar. Bu tabaka genellikle çok sert ve kırılgan yapıdadır. Beyaz tabaka, çeliğe yayılmayarak yüzeyde zaman, sıcaklık ve gaz bileşimi ile kontrol edilmektedir. İncelip kalınlaşabilen bu tabaka, birbirine karıştırılmış iki fazdan (ϵ ve γ') oluşmaktadır. Bu bölge devam eden difüzyon işlemi için azot rezervi oluşturmaktadır [18].

Belli değerdeki sıcaklık altında devam eden difüzyon işlemi ile yüzeyde birikerek beyaz tabakayı oluşturan azot, çelik yüzeyinden merkeze doğru difüze olur. Bu bölgede çelik malzeme yapısında bulunan alaşım elementleri ile azot birleşerek nitrür ağlarını oluşturlar. Beyaz tabakanın hemen altındaki nitrür ağlarının yoğun şekilde bulunduğu bu bölgeye “difüzyon bölgesi” adı verilmektedir [18].

Difüzyon bölgesini altında bulunan ve azot difüzyonunun gerçekleşmediği kısma çeliğin çekirdek bölgesi denilmektedir. Şekil 3.5'te şematik olarak nitrürleme bölgeleri gösterilmiştir [18].



Şekil 3.5: Nitrürleme bölgelerinin şematik olarak gösterimi.

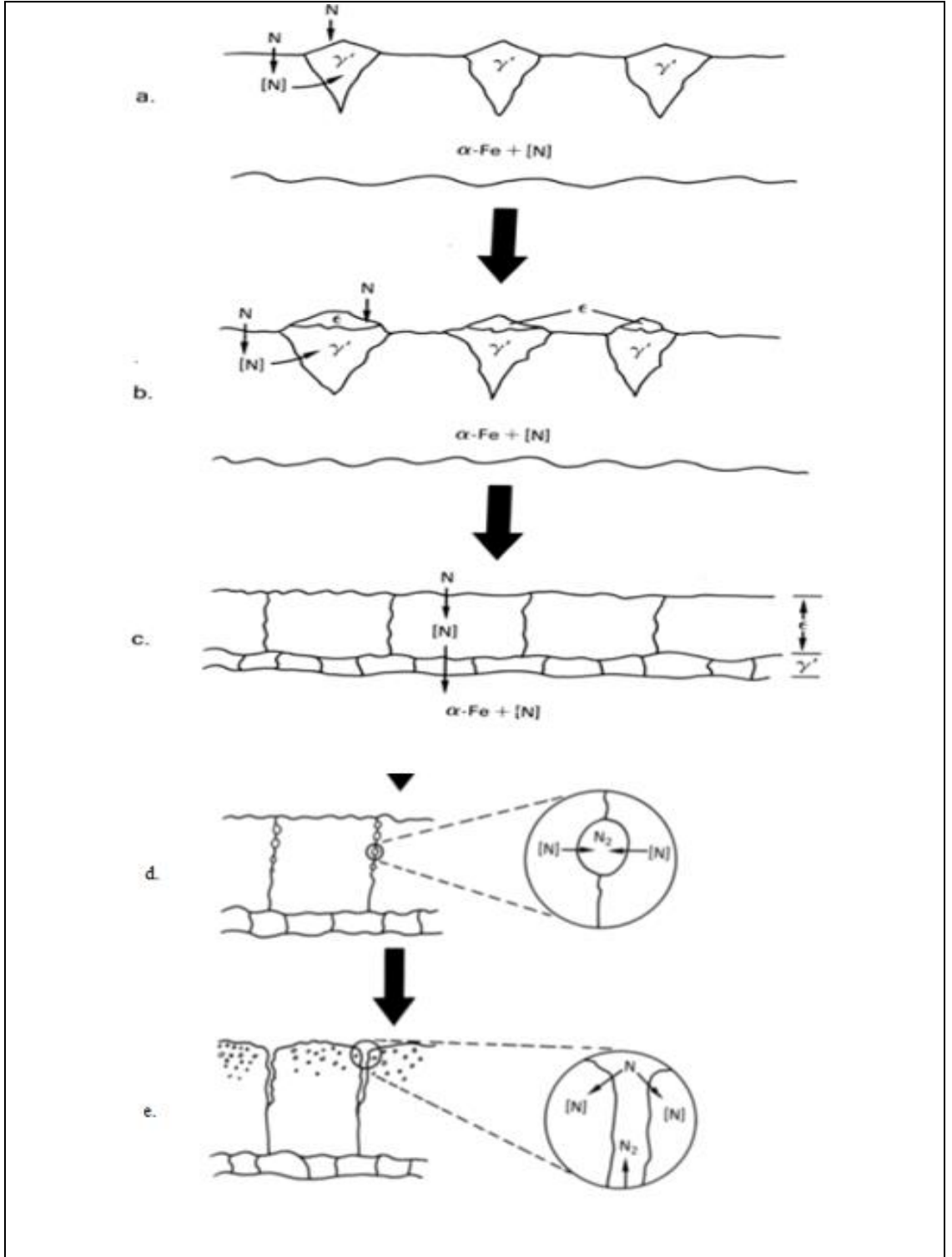
3.2.3.1. Dış Nitrürleme Bölgesi (Beyaz Tabaka)

Gaz nitrürleme işlemi sonucu çelik yüzeyinde en dış bölgesinde bulunan katman, beyaz tabaka adı verilen bu bölgedir. Mikroyapısal inceleme yapılmak üzere dağıldığında, dağılayıcı ile reaksiyon veremeyerek mikroskop altında beyaz görünmesi sebebiyle ismine beyaz tabaka denilmektedir. Nitrürlenmiş malzemenin aşınma ve korozyon özelliklerini beyaz tabakanın karakteristiği belirlemektedir.

Beyaz tabaka ϵ ($\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$ ya da $\text{Fe}_2\text{N}_{1-z}$) ve γ' ($\text{Fe}_4\text{N}_{1-y}$) olmak üzere 2 farklı fazdan oluşmaktadır. ϵ nitrür düşük tokluk özelliğine karşılık oldukça sert bir yapıdadır. γ' nitrür ise ϵ fazına göre daha tok ve kırılmaya karşı dirençli yapıdadır.

Termodinamik olarak, gaz nitrürlemede demir yüzeyinde gelişen ilk faz, γ' fazıdır. γ' nitrürün çekirdeklenmesi için kuluçka süresi, yüzeydeki mevcut azot konsantrasyonuna bağlıdır. Artan azot konsantrasyonu ile γ' nitrür çekirdeklenmesinden sonra γ' fazının üzerinde ϵ fazı çekirdeklenerek büyüyebilir. İki fazlı çekirdeklerin bir araya gelmesi bir ϵ/γ' katmanı kurar ve tabaka içerisindeki azot difüzyonunun etkisi altında fazlar büyür. Bu aşamada hem γ' hem de ϵ fazları zamanla parabolik olarak büyümektedir [16]. ϵ fazı oluştuğu takdirde bazı atomik azot atomları diğer atomik azot atomları ile bağ kurarak moleküler hale geçerler ve malzeme yüzeyini terk ederler. Azot atomlarının kaçışından kaynaklanan boşluklar yapıda porozite olarak kalır ve pürüzlü bölgeyi oluşturur.

Gaz nitrürleme sırasında beyaz tabakanın büyümesi, gelişimi ve pürüzlü bölge oluşumu Şekil 3.6'da gösterilen adımlar ile ilerlemektedir [16].

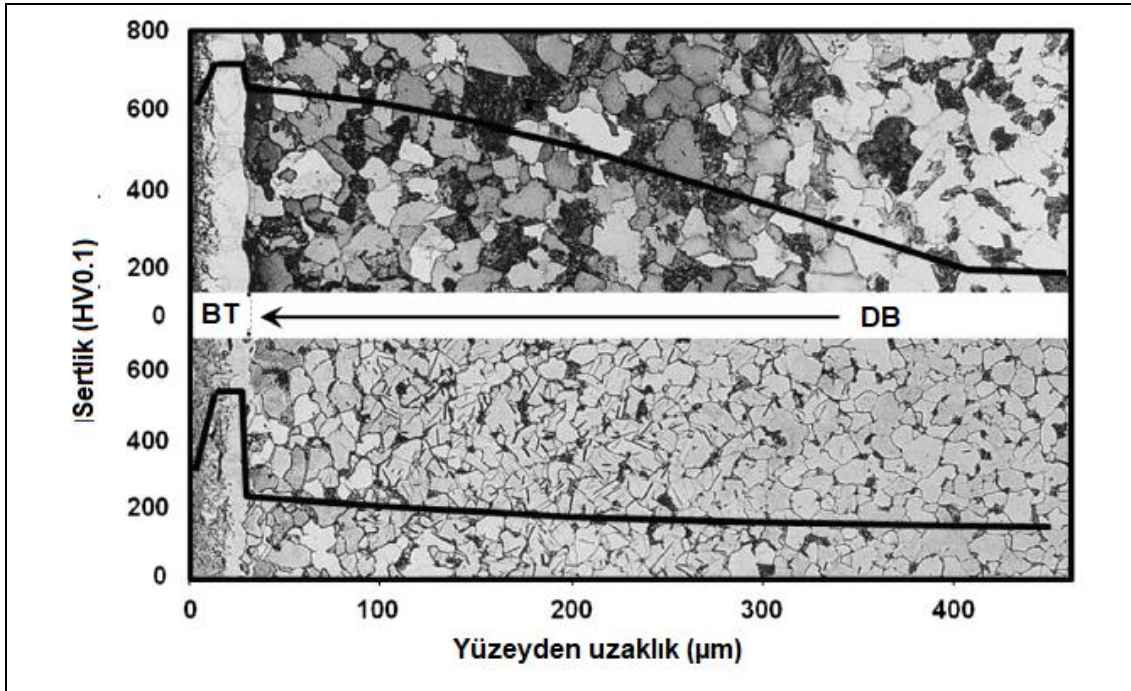


Şekil 3.6: Nitrürleme işlemi sırasında saf demirde bileşke tabanın oluşum aşamaları.

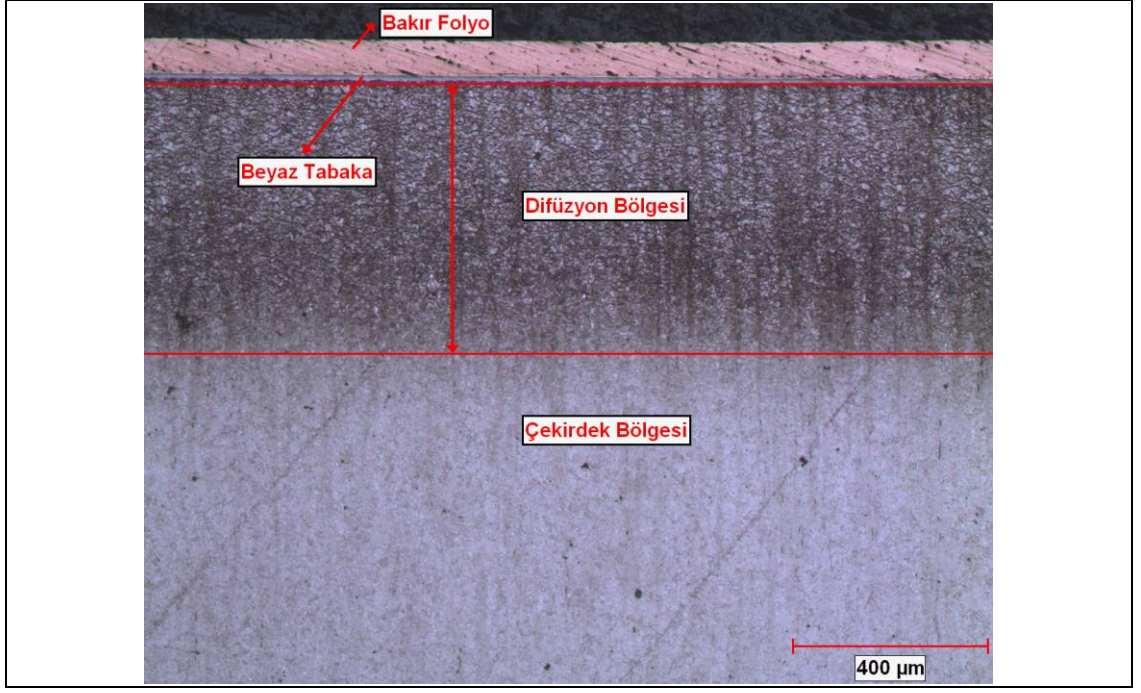
3.2.3.2. İç Nitrürleme Bölgesi (Difüzyon Bölgesi)

İç nitrürleme bölgesi, beyaz tabakanın altında oluşan, azotun matris içerisinde çözündüğü ve alaşım elementleriyle nitrür bileşikleri oluşturduğu bölgenin adıdır. Alaşım içermeyen çelik ya da saf demir için yalnızca Fe nitrür bileşikleri bulunmaktadır. Alaşımlı bir çelikte bulunan nitrür oluşturabilen Ti, Cr, Al, Mo, V gibi elementler ile o elemente ait nitrür bileşikleri oluşturur. Oluşan bu nitrür bileşikleri yapı içerisinde çökerek mekanik değerlerde iyileşme sağlamaktadırlar. Şekil 3.7 de alaşımsız bir çelik olan C15 çeliği ile alaşımlı bir çelik olan 16MnCr5 çeliğinin gaz nitrürlenmesi sonucu ortaya çıkan sertlik profili gösterilmiştir [14].

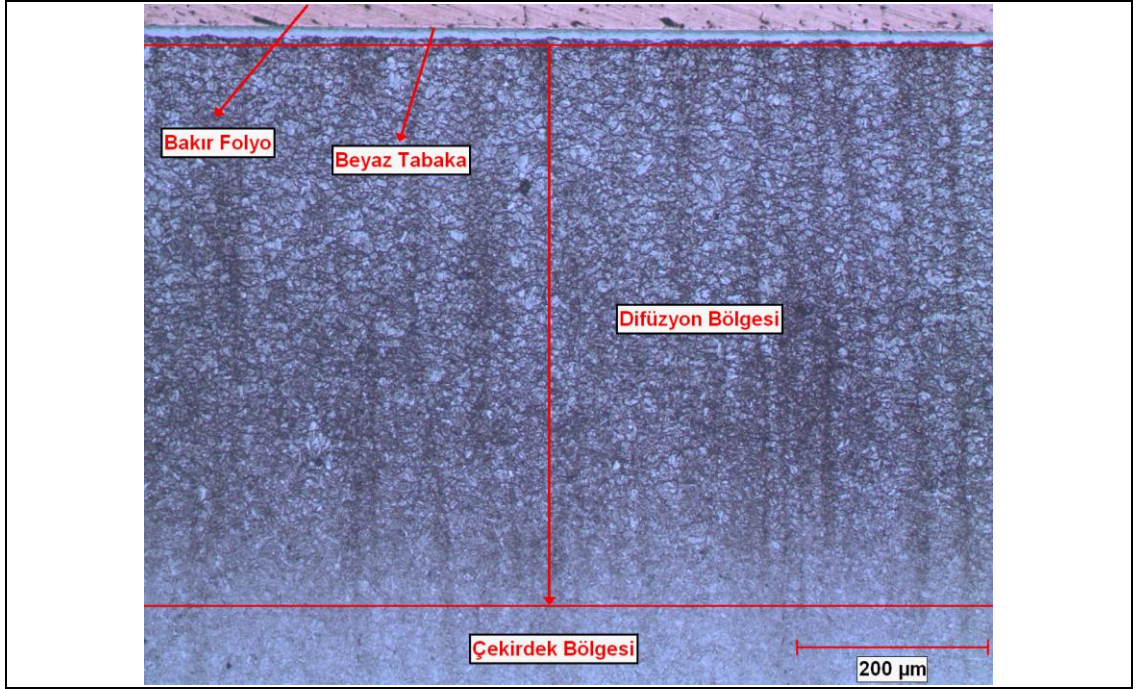
Şekil 3.8. ve Şekil 3.9’da ise Mikrosan Makine ve Kalıp San. A.Ş’de gaz nitrürleme işlemine tabii tutulmuş DIN 1.8519 çeliğine ait x50 ve x100 büyütmelerde ışık mikroskobu ile görüntülenmiş mikroyapı görüntüleri üzerinde nitrürleme bölgeleri gösterilmiştir [19].



Şekil 3.7: Gaz nitrürlenmiş 16MnCr5(üstte) ve C15(altta) çeliğinin mikroyapı ve sertlik profili, yavaş soğutma koşullarında. (BT: beyaz tabaka, DB: difüzyon bölgesi)



Şekil 3.8: Gaz nitrülenmiş DIN 1.8519 çeliğine ait mikroyapı görüntüsü ve nitrüleme bölgeleri. (x50)



Şekil 3.9: Gaz nitrülenmiş DIN 1.8519 çeliğine ait mikroyapı görüntüsü ve nitrüleme bölgeleri. (x100)

4. ÇOK KATMANLI (DUBLEKS) KAPLAMA

Dubleks kaplama veya dubleks yüzey mühendisliği, adından da anlaşılacağı gibi, herhangi bir bireysel yüzey teknolojisi ile elde edilemeyen birleşik özelliklere sahip bir yüzey üretmek için iki veya daha fazla yerleşik yüzey teknolojinin sıralı olarak uygulanmasını içermektedir. Mevcut birinci nesil yüzey mühendisliği teknolojileri alanında büyük başarılar elde edilmesine rağmen, ekonomik olarak uygulanabilir, teknik olarak arttırılmış performansa sahip yüzeyler, ikinci nesil yüzey mühendisliği olarak da adlandırılan dubleks yüzey mühendisliği ortaya çıkana kadar nadiren üretilmiştir. Örneğin, PVD TiN gibi ince kaplamalar, düşük sürtünme ve aşınmaya karşı yüksek direnç bakımından geliştirilmiş tribolojik özelliklere sahip bir yüzey sağlayabilir. Ancak alt tabaka uygulanmış bir yük altında plastik olarak deforme olursa felakete yol açacak bir başarısızlık meydana gelecektir. Kaplama sistemlerinin çoğunda, plastik-deformasyonun, nispeten yüksek yoğunluklu bir yüke maruz kaldığında kaplama-altlık ara yüzeyinin yakınında ya da altlıkta başladığı ve plastik deformasyonun, altlıkta büyük bir plastik bölge geliştirilinceye kadar kaplamada başlamadığı tespit edilmiştir. Kaplama-altlık sistemlerinin yük taşıma kapasiteleri bu nedenle altlık malzeme özelliklerine bağlıdır. Şüphesizdir ki, derin şekilde yüzeyden sertleştirilmiş, bir kaplama-altlık sisteminin yük taşıma kapasitesini önemli ölçüde artırabilmektedir [9].

PVD, CVD, ESD gibi kaplama yöntemleriyle malzeme yüzeyine yapılan kaplamalar malzemeye yüksek sertlik, aşınma dayanımı, korozyon dayanımı gibi özellikler verse de altlık malzemesinin performansı da gerek mekanik gerek kimyasal özellikler açısından oldukça önemlidir. Uygulanan birden fazla yüzey modifikasyon işlemi ile elde edilen çok katmanlı yapılar ile, kaplamanın alt bölgesinde elde edilen modifikasyon ile hem yüzey olarak dayanımı yüksek hem de altlık bölgesi darbelere karşı yorulma dayanımlı bir tasarım ortaya çıkarılabilir.

Dubleks kaplamalar, kaplamaların tek başına kaplanmamış parçalar üzerinde gerekli iyileştirmeleri sağlayamadığı birçok durumda aletlerin ve aşınma parçalarının performansını artırmaktadır. Dubleks kaplama sistemleri yoğun olarak aşağıdaki durumlarda kullanılmaktadır;

- Spesifik olarak uygulanan yük, uygulama için kullanılan altlık malzemenin plastik deformasyon sınırlarını aşıyor ise
- Korozi şartlar, kullanılan malzemenin korozyon dayanımını sınırlarını aşıyor ise
- Uygun çekirdek sertliğine sahip çeliklerin yorulma ve aşınma dayanımı yeterli değil ise [20]

Dubleks kaplamaların kullanılması nitrürleme işlemi için yeni bir uygulama alanı açmıştır. Doubleks kaplamalar ile, kesici takımlar, pres ve döküm kalıpları gibi birçok malzemenin performansını arttırılmaktadır [21].

Alsaran ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, öncelikle düşük alaşımlı çelikler plazma nitrürleme yöntemi ile nitrürlenmiş daha sonra nitrürlenmiş tabaka üzerine PVD yöntemi ile ince TiN kaplama yapılarak çok katmanlı yapı elde edilmiştir. Oluşturulan doubleks kaplama ile baz malzemenin korozyon ve yorulma dayanımı özellikleri geliştirildiği ortaya çıkarılmıştır [22].

Fenili ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada SAE 1020 çeliği önce plazma nitrürleme yöntemi ile nitrürlenmiş daha sonra PECVD yöntemi ile elmas benzeri karbon (DLC) kaplanmıştır. Kaplama işlemi sırasında 500 W ve 700 W biriktirme gücü olmak üzere 2 farklı parametre üzerinde çalışılmıştır. Elde edilen çok katmanlı yapı sonucunda 500 W güç ile çalışılan numunede 1,5 μm , 700 W güç ile çalışılan numunede 2 μm DLC kaplama kalınlığı, nitrasyon işlemi ile de yaklaşık 5 μm kalınlığında beyaz tabaka, yaklaşık 250 μm kalınlığında ise difüzyon bölgesi kalınlığı ölçülmüştür. Elde edilen numunelere mikrosertlik, XRD, SEM, EDS, Raman spektroskopisi ve korozyon testleri uygulanmıştır. İncelemeler sonucunda DLC kaplanarak çok katmanlı tabaka oluşturulan numunelerin korozyon dayanımında oldukça iyileşme olduğu, en iyi korozyon dayanımının ise 500 W güç ile elde edilen numunenin olduğu, plazma nitrürleme yöntemi ile oluşturulan nitrürlenmiş alt bölgenin ise yapıya iyi bir mekanik destek yarattığı tespit edilmiştir [23].

Morita ve arkadaşları, JIS SCM440(AISI 4140) çeliği üzerinde yarattıkları çok katmanlı tabakanın çeliğin sürtünme, aşınma, mekanik ve yorulma özellikleri üzerine etkilerini incelemek üzere bir çalışma yapmışlardır. Çelik üzerinde ön işlem olarak plazma ve gaz nitrürleme yöntemleri ile farklı kalınlıklarda nitrürlenmiş tabakalar oluşturulmuştur. Daha sonra gaz ve plazma nitrürlenmiş numuneler üzerine DLC kaplama oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, ön işlem olarak gaz nitrürlenmiş

numunenin sürtünme, aşınma ve yorulma özelliklerini plazma nitrülenmiş numuneden daha fazla arttırdığı gözlemlenmiştir [24].

Gronostajski ve arkadaşları, sıcak dövme işleminde kullanılan dövme ekipmanlarının kullanım ömürlerini uzatmak amacıyla, ekipmanları öncelikle plazma nitrüleme işlemine tabii tutmuş daha sonra da PVD yöntemi ile CrN kaplamış ve çok katmanlı tabaka elde etmişlerdir. Elde edilen dubleks kaplamalı aletler, dövme üretiminde kullanılarak karşılaştırmalı olarak endüstriyel ortamda test edilmiştir. Endüstriyel ortamda kullanılarak aşındırılan ekipmanlar, CAD modeliyle karşılaştırılarak analiz edilmiş ve yüzey tabakası elektron mikroskobu altında incelenmiştir. Tüm test ve analiz sonuçlarına göre plazma nitrüleme ve CrN kaplanarak dubleks kaplama oluşturulan ekipmanların kullanım ömrünün geliştiği doğrulanmıştır [25].

Myslinski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, DIN 42CrMo4 çeliğine gaz nitrüleme yöntemi ile nitrüleme işlemi yapılmış, daha sonra PVD yöntemi ile CrCN kaplama yapılarak çok katmanlı tabaka oluşturulmuştur. Oluşturulan tabaka sıcaklık modülasyonlu dilatometre kullanılarak termo-mekanik olarak incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda kaplama yapışması ve kırılma tokluğunun nitrülenmiş yüzeyde nitrülenmemiş yüzeye kıyasla daha iyi olduğu ve nitrülenmiş numunenin çok daha güçlü termo-mekanik bağlanma özelliği gösterdiği ve daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nitrülenmiş yapıya sahip dubleks kaplamanın daha yüksek mekanik yük taşıma kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır [26].

Efeoğlu ve çalışma arkadaşının yaptığı çalışmada, AISI 8620 çeliğine kapalı alan dengesiz manyetik sıçratma(CFUBMS) yöntemi ile TiN kaplanmış ve TiN kaplama üzerine plazma nitrüleme yöntemi ile 500°C de, %70 N₂ + %30 H₂ gaz atmosferinde, 1, 4, ve 10 ar saat nitrüleme işlemi yapılarak çok katmanlı yapı oluşturulmuştur. Numunelerin daha sonra mikrosertlik testleri yapılmış, XRD ve SEM kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda artan nitrüleme süresi ile yüzey topoğrafisinin ve nitrüleme derinliğinin artan nitrüleme süresi ile arttığı tespit edilmiştir. Mikrosertlik ölçümlerinde en sert yüzeyin TiN kaplama + 4 saat plazma nitrüleme işlemi uygulanan numune olduğu, TiN tabaka ile nitrür bölgesinin ara yüzeyi incelendiğinde en iyi yapışmanın 4 ve 10 saatlik nitrüleme işleminde olduğu ve Ti₂N fazının işlem koşulları altında çok kararlı yapıda olduğu saptanmıştır [27].

Ma ve arkadaşları, H13 çeliğine kaplanan TiN kaplamaların yapışma davranışlarını arttırmak amacıyla, H13 çelik malzeme üzerine öncelikle plazma nitrürleme yöntemi ile nitrürleme işlemi uygulamış daha sonra nitrürlenmiş bölge üzerine plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi ile TiN kaplama yaparak çok katmanlı tabaka elde etmişlerdir. Nitrürleme işlemi ile H13 çeliğine sadece TiN kaplanması işlemine göre mikroyapı, yapışma ve mikrosertlik ve kaplamaların kalıntı gerilmeleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda nitrürleme işlemi ile elde edilen difüzyon katmanı ile kaplamaların yük taşıma kapasitesinin arttığı, %25 N₂ / (H₂+N₂) oranındaki gaz akış parametreleri ile yapılan plazma nitrürleme işlemi ile kaplamanın altlığı yapışma oranının oldukça artırılabilirdiği, çok katmanlı yapının yüzey sertliğinin ve ara yüzeydeki sıkıştırıcı kalıntı gerilmelerin nitrürleme süresi arttıkça arttığı tespit edilmiştir [28].

Meletis ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, AISI M50 çeliği ve Ti6Al4V alaşımı ile yapılan deneylerde öncelikle numuneleri plazma nitrürleme yöntemi ile nitrürleme işlemi tabi tutulmuş daha sonra nitrürlenmiş bölge üzerine iyon ışını biriktirme (IBM) yöntemi ile 0,4 µm kalınlığında DLC kaplama yapılarak çok katmanlı yapı elde edilmiştir. Yüzey işlemleri tamamlanan numunelere “pin on disk” aşınma test yöntemi ile aşınma testleri uygulanmıştır. Aşınma test sonuçlarına göre, nitrürleme işlemi sonrası DLC kaplanarak elde edilen çok katmanlı yapıların, nitrürleme olmadan sadece DLC kaplanan numunelerden çok daha iyi aşınma dayanımı performansı verdiği saptanmıştır. Ayrıca nitrürleme işlemi ile yüzey altı deformasyonun azaltıldığı, böylece kaplama desteğinin geliştirilebileceği ve kaplama ömrünün daha uzun hala gelebileceği tespit edilmiştir [29].

Durdu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, St35 çeliğinin mekanik özelliklerini ve tribolojik performansını geliştirmek amacıyla ESD (elektrospark biriktirme) ve MAO (mikro ark oksidasyonu) işlemleri ard arda kullanılmış ve çok katmanlı yapı oluşturulmuştur. İlk aşamada ESD yöntemi ile çelik yüzeyine Ti6Al4V biriktirilmiş, daha sonra mikro ark oksidasyon işlemi uygulanmıştır. ESD ve ESD + MAO kaplamasının (dubleks kaplama) faz yapısı, yüzey morfolojisi, elementel kompozisyonu, sertliği, yapışma mukavemeti ve tribolojik özellikleri analiz edilmiştir. Dubleks kaplamanın sertliğinin, kaplanmamış çelik ve ESD kaplamaya göre önemli ölçüde iyileştirildiği, dubleks kaplamanın yapışma mukavemeti, yüksek sertlik ve yüksek kalınlık nedeniyle ESD kaplamasından daha iyi olduğu, ek olarak, ESD ve

dubleks kaplamaların tribolojik özelliklerinin, kaplanmamış çeliğe kıyasla önemli ölçüde iyileştirildiği saptanmıştır [30].

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda, çelik altlık malzemeler üzerine birçok dubleks kaplama kombinasyonunun denendiği ve başarılı olduğu görülmüştür. Fakat bu çalışmaların birçoğunda yeteri kadar kaplama kalınlığı sağlanamamış ya da istenilen seviyede metalurjik bağ oluşturulamamıştır. Bu çalışma ile altlık malzeme ve kaplama arasında kuvvetli şekilde metalurjik bağ içeren, mümkün olduğunca kalın kaplama bölgesi ve taşıma kapasitesi yüksek, altlık ile kaplama malzemesi arasında bir ara katman konumunda bulunan beyaz tabaka ve difüzyon bölgelerinin oluşturulması amaçlanmıştır.

Ayrıca literatürde ESD ile titanyum ve tantalum kullanılarak kaplamanın yapıldığı ve sonrasında gaz nitrürleme işlemi ile çok katmanlı yapının oluşturulduğu bir çalışmanın henüz gerçekleştirilmediği belirlenmiştir. Bu bağlamda, bu çalışmanın literatüre katkısının olacağı öngörülmüştür.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada DIN 1.8519 nitrasyon çeliği üzerine ESD ve gaz nitrürleme yöntemleri kullanılarak dubleks kaplamaların oluşturulması amaçlanmıştır. ESD yöntemi ile nitrasyon çeliklerinden elde edilmiş numunelerin yüzeyinde biriktirilen kaplama malzemelerinin, sonrasında kaplanmış numunelere uygulanan gaz nitrürleme işlemi ile daha sert ve aşınma dayanımı yüksek hale getirilmesi beklenmektedir. Bu kaplama bölgesinin altında nitrürleme işleminin getirdiği, kaplama bölgesi ile altlık çelik malzeme arasında taşıma kapasitesi yüksek bir ara katman konumunda bulunan nitrürleme bölgesi oluşturulması hedeflenmiştir. Yüzeyde oluşturulan oldukça sert kaplamanın altındaki bu bölgede deformasyonun azaltılması, böylece kaplama desteğinin geliştirilmesi ve kaplama ömrünün daha uzun hale getirilebilmesi amaçlanmıştır. Nitrürleme bölgesinin altında da darbelere karşı sünek davranabilen ve yorulmaya karşı dayanıklı bir altlık bölgesi tasarlanmıştır.

Kaplama yöntemi olarak ESD'nin seçilmesinde çok kuvvetli metalurjik bağ oluşturması ve oluşan kaplamanın bağ mukavemetinin yüksek oluşu etkili olmuştur. Elde edilen yüksek bağ mukavemeti ve kaplama işlemi sonrası uygulanan gaz nitrürleme işlemi ile oluşacağı beklenen sertliği yüksek fazlar sayesinde aşınma dayanımı yüksek bir bölge oluşumu hedeflenmiştir.

5.1. Materyal ve Metod

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere DIN 1.8519 nitrasyon çeliğinden 15,8x6,4x10,2 mm boyutlarında dikdörtgenler prizması şeklindeki numuneler imal edilmiştir. Numunelerin kısa kenar yüzü kodlama yapılmak üzere markalanmış diğer yüzeylerine bir işlem yapılmamıştır. DIN 1.8519 çeliğine ait kimyasal kompozisyon Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: DIN 1.8519 Çeliğinin Kimyasal Kompozisyonu.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
Ağırlıkça %	0,305	0,37	0,56	0,017	0,0006	2,35	0,21	0,119

Bu tez çalışması kapsamında DIN 1.8519 çeliğinden üretilen Birinci grup numuneler ESD tekniği ile titanyum kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemine tabi tutulmuştur. İkinci grup numuneler önce tantalyum daha sonra titanyum kaplandıktan sonra gaz nitrürleme işlemine tabi tutulmuştur. Tez çalışması boyunca, ESD kaplama ve nitrürleme işlemleri ile titanyum ve tantalyum kaplama işlemleri genel anlamda dubleks kaplama olarak belirtilmiştir.

Yapılan çalışmalar ile, numune yüzeyinde sert nitrür bileşiklerinden oluşan bir kaplama bölgesi ve kaplamanın altında ise beyaz tabaka ve nitrürleme bölgeleri oluşturularak çok katmanlı yapı elde edilmiştir. Çok katmanlı yapı elde edilen numuneleri karakterize etmek ve incelemek amacıyla XRD, mikrosertlik testleri, optik mikroskop incelemeleri, aşınma testleri, SEM-EDS analizleri yapılmıştır.

Numunelere ait tanımlamalar ise Tablo 5.2’de belirtilmiştir.

Tablo 5.2: Kullanılan Numunelere Ait Tanımlamalar.

DENEY NO	UYGULANAN YÜZEY MODİFİKASYON İŞLEMLERİ AŞAMALARI			NUMUNE KODU
	1	2	3	
1	Yüzey işlemi yok	-	-	St
2	Gaz nitrürleme, 100 Saat	-	-	GN
3	Titanyum kaplama	Gaz nitrürleme, 100 Saat	-	TiGN
4	Tantalyum kaplama	Titanyum kaplama	Gaz nitrürleme, 100 Saat	TaTiGN

5.2. ESD Yöntemi ile Numunelerin Kaplanması

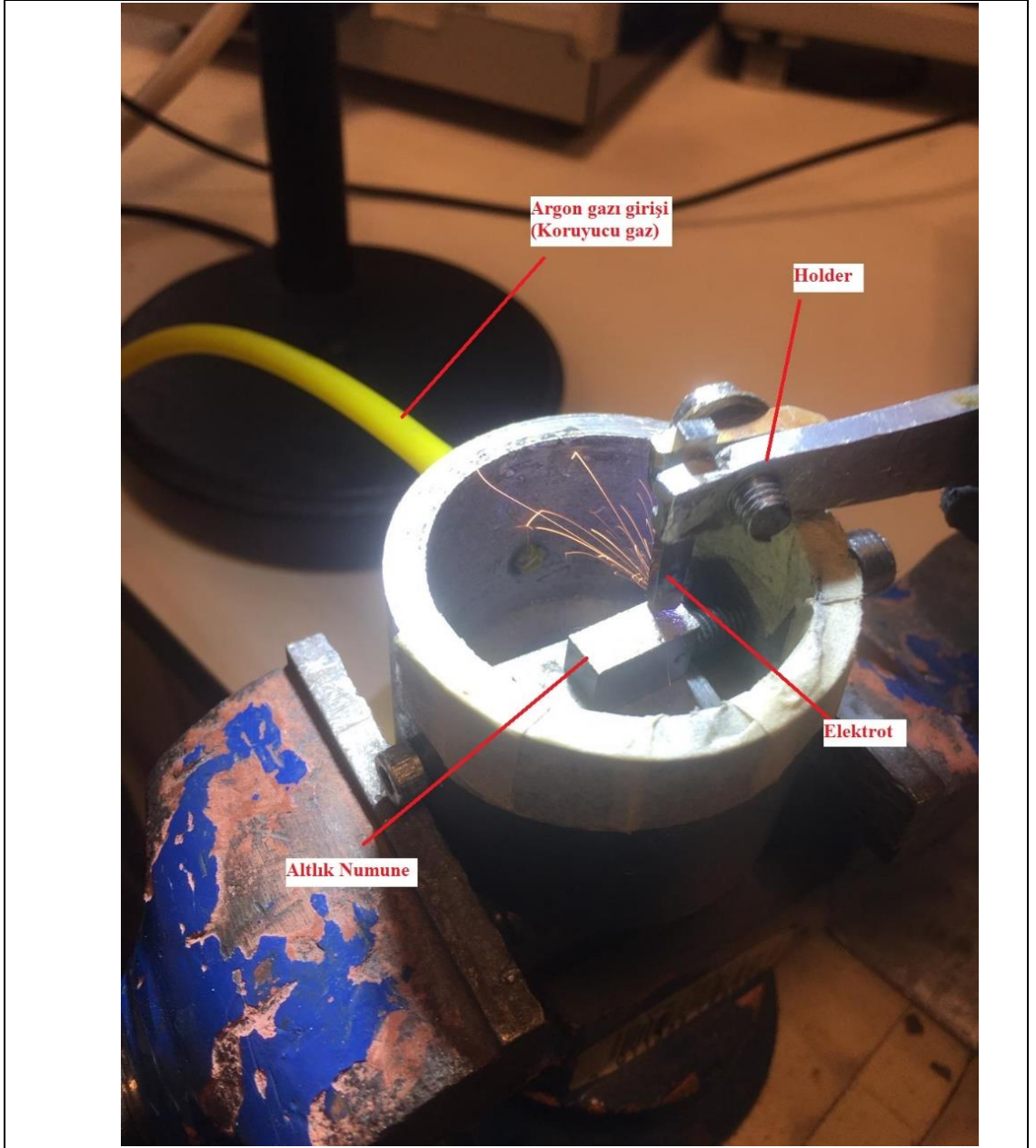
ESD ile kaplama işlemi Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüzey Modifikasyon Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemine ait parametreler Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.3: ESD Kaplama İşlemine Ait İşlem Parametreleri.

Deney No	Numune Kodu	Kaplama	Darbe Enerjisi (J)	Elektrik Yüğü (mC)	Darbe Şiddeti (A)	Darbe Süresi (µs)	Frekans (Hz)
3	TiGN	Ti	1,32	3000	200	390,25	38,437
4	TaTiGN	Ta + Ti (Ta üzerine)	1,32	3000	200	390,25	38,437

Her iki numunenin ESD kaplama deneyinde 1,32 joule enerjili ve 3000 mili coulomb elektrik yüklü darbeler kullanılmıştır. Her bir darbenin akım şiddeti 200 amper, darbe süresi 390,25 mikro saniyedir ve frekansları 38,437 Hertz dir. 3 numaralı numunenin ESD kaplama işlemi, çelik altlık üzerine Argon gazı içinde titanyum elektrot kullanılarak tüm üst yüzey sadece bir kat kaplanarak gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmada, daha önceden gerçekleştirilmiş olan çelik numuneler üzerine titanyum ESD kaplama çalışmalarından faydalanılmıştır [30]. Benzer şekilde 4 numaralı çelik numunenin ESD kaplama işleminde de aynı parametreler ve şartlar kullanılarak önce tantalyum kaplama gerçekleştirilmiştir. Daha sonra tantalyum kaplı yüzeye aynı şartlarda ESD metodu ile titanyum kaplaması uygulanmıştır.

ESD işlemi ile numunelerin kaplama işleminin tipik bir uygulama fotoğrafı Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1: ESD kaplama işleminin tipik bir uygulama fotoğrafı.

5.3. Gaz Nitrürleme İşleminin Yapılması

ESD yöntemi ile kaplanan numuneler Nitrex marka 412S atmosfer kontrollü gaz nitrürleme fırınında nitrürleme işlemine tabi tutulmuştur. Nitrürleme işleminin gerçekleştirildiği fırının fotoğrafı Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Nitrex 412S atmosfer kontrollü gaz nitrürleme fırını.

Gaz nitrürleme prosesinde kaplanacak numunelerin yüzey durumu nitrürleme kalitesi açısından oldukça önemlidir. Yüzeyde muhtemel yağ, kalıntı, yabancı madde vb. azot difüzyonuna dolayısıyla nitrürleme işleminin sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesine engel olacaktır. Bu sebeple ESD işlemi ile kaplanmış numunelerin yüzeyleri gaz nitrürleme işlemi öncesinde (fırına girmeden) endüstriyel yağ sökücü solventler kullanılarak temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra numuneler çıplak el değdirilmeden paslanmaz çelik tellere asılarak fırın sepetine bağlanmıştır. Gaz nitrürleme işlemi öncesi malzemelerin fırın sepetine yerleşimleri Şekil 5.3’de gösterilmiştir. Endüstriyel solvent ile temizlenerek fırına yerleştirilen numuneler Tablo 5.4’te verilen nitrürleme parametreleri uygulanarak, toplam 100 saat potansiyel kontrollü (K_n) gaz nitrürleme işlemine tabii tutulmuştur.

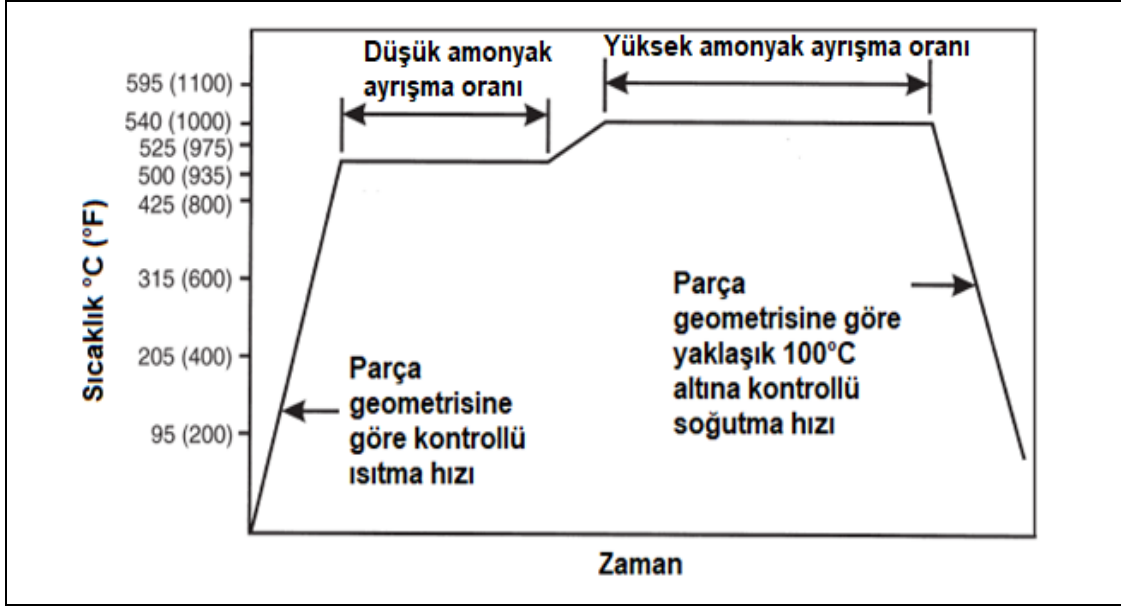


Şekil 5.3: Gaz nitrürleme işlemi öncesi numunelerin fırın sepetine asılmasını gösteren tipik bir fotoğraf.

Gaz nitrürleme işleminde Floe prosesi adı verilen 2 aşamalı gaz nitrürleme prosesi sıklıkla kullanılan bir işlemdir. Floe prosesine göre nitrürleme işlemi 2 farklı aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada fırın yaklaşık 500°C lik sıcaklığa ayarlanır ve düşük amonyak ayrışması sağlanır. Bu şekilde nitrürleyici ortamın daha fazla nitrürleme potansiyeline sahip olması ve daha agresif bir nitrürleme işlemi yapılarak yüzeyde azotça zengin bir beyaz tabaka üretilmesi amaçlanmaktadır. Oluşan bu beyaz tabakanın nitrürleme işleminin ilerleyen safhasında bir azot rezervi görevi görmesi beklenmektedir. Gaz nitrürleme işleminin ikinci aşamasında ise fırın sıcaklığı, ilk bölümdeki sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklığa artırılarak amonyanın ayrışma oranı artırılır. Ortamda yeterli miktarda ayrılmış amonyak bulunmuyorsa, hedeflenen nitrürleme potansiyeline ulaşmaya kadar ortama ayrılmış amonyak takviyesi yapılır. Bu aşamada kontrollü ve sakin bir nitrürleyici atmosfer oluşturularak istenilen yüzey özelliklerine göre beyaz tabaka kalınlığı düşürülerek ayarlanabilir. Şekil 5.4'te tipik iki aşamalı gaz nitrürleme prosesine ait şematik gösterim verilmiştir [25].

Tablo 5.4: Gaz Nitrüleme İşlem Parametreleri.

1. Aşama			2. Aşama			Toplam
Süre (sa)	K_n (atm ^{1/2})	1. Aşama Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	K_n (atm ^{1/2})	2. Aşama Sıcaklık (°C)	Toplam Süre (sa)
20	12	550	80	1	575	100



Şekil 5.4: Tipik iki aşamalı gaz nitrüleme prosesine ait tipik zaman-sıcaklık grafiği.

5.4. XRD Analizi

Gaz nitrüleme işlemleri yapılan numunelerin yüzeyinde oluşan fazların incelenmesi amacıyla, GTÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında Rigaku marka D/Max 2200 model XRD cihazı kullanılmıştır. XRD analizleri, Cu-K_α radyasyonu ile 40 mA akım ve 40 kV jeneratör gerilimi altında, 10° - 90° tarama açısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

5.5. Mikrosertlik Testleri

Gaz nitrüleme işlemi sonrası tüm numuneler, Buehler Delta abrasif kesme makinasında Metkon 19-022/A CUT0 Medium kesici disk ile kesit boyunca kesilmiştir. Kesme işlemi sonrasında deney 2 ye ait numunede yüzeyde bulunan beyaz

tabaka bölgesinin metalografik işlemlerde numune yüzeyi bakır folyo ile korunmuştur, diğer numunelerde bu işleme gerek duyulmamıştır. Sonrasında Buehler Simplimet 100 otomatik bakalit kalıba alma makinasında kaplamanın kesitini inceleyecek şekilde sıcak bakalite alınmıştır. Bakalit kalıba alma işlemi sonrasında Buehler marka Metaserv 3000 model hız kontrollü zımparalama ve parlatma cihazında, sırasıyla 360-600-800-1000-1200 grid zımparalar kullanılarak zımparalama işlemi tamamlanmıştır. Sonrasında ise 3 µm ve 0,05 µm luk aşındırıcı keçeler ile parlatılmıştır. Metalografik yöntemler ile hazırlanan numunelerin kesitinde Mitutoyo HM-112 cihazında (Şekil 5.5) Vickers mikrosertlik izleri oluşturulmuştur.

Mikrosertlik Vickers izleri tüm numuneler için 12 saniye süreyle 25 gramlık yük uygulanarak oluşturulmuştur. Numune yüzeyinden sırasıyla 10-20-30-40-50-60-70-80-90-100-200-300-400-500-600-700-800-900-1000 µm'lik uzaklıklardaki konumlarda mikrosertlik izleri oluşturulmuştur. Bu işlem numunenin 3 farklı bölgesinde toplamda 3 ayrı set (60 adet) sertlik izi oluşturularak gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca bahsedilen konumlardaki mikrosertlik izleri dışında görüntülenen her bölge için (nitasyon öncesi titanyum, nitasyon öncesi tantalyum, beyaz tabaka, nitasyon sonrası titanyum, nitasyon sonrası tantalyum) aynı şartlarda sertlik izleri oluşturularak gaz nitrürleme işlemi öncesi ve sonrası bölgelere ait mikrosertlik değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.5: Mitutoyo HM-112 mikrosertlik ölçme cihazı.

5.6. Optik Mikroskopla Mikroyapı İncelemesi

Mikrosertlik izleri oluşturulan numuneler % 3 Nital çözeltisi ile dağlandıktan sonra optik mikroskop altında incelenmek üzere hazırlanmışlardır. Numunelerin optik mikroskop incelemeleri Nikon Eclipse MA100 marka ters ışık metal mikroskopunda gerçekleştirilmiştir. Mikroskopta elde edilen görüntüler Clemex Captiva görüntü analiz programında incelenerek mikrosertlik izleri, kaplama kalınlıkları, beyaz tabaka, difüzyon bölgesi kalınlıkları gibi ölçümleri tamamlanmıştır.

5.7. SEM ve SEM-EDS Analizleri

Numunelerin SEM-EDS incelemeleri Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ve bu mikroskoba entegre enerji dağılım spektrometresi (EDS) kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesi taramalı elektron mikroskobu laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemelerde mikrosertlik izlerinin incelenmesi, kesit boyunca noktasal element analizi ve çizgisel element analizleri üzerine çalışılmıştır.

5.7.1. Mikrosertlik İzlerinin İncelenmesi

Oluşturulan mikrosertlik izlerinin köşegen uzunlukları SEM altında görüntülenerek ölçülmüştür. Daha sonra numunelere ait mikrosertlik değerleri Eşitlik 5.1 [31] yardımıyla, hesaplanmıştır.

$$HV = 0,1891 \times \frac{F}{d^2} \quad (5.1.)$$

F, mikrosertlik cihazında izlerin oluşturulması esnasında uygulanan yük (Newton), d ise ölçülen köşegen uzunluklarının (mm) ortalamaların ifade etmektedir.

5.7.2. SEM-EDS Analizi

Tüm numuneler kesit alınan bölgeleri üzerinde belirli bölge ve sayılarda noktalarda işaretleme yapılarak noktasal elemental analiz uygulanmıştır. Ayrıca numunelerden alınan kesit üzerinde noktasal element analizlerinin ardından çizgisel

element analiz taraması uygulanmış ve yüzeyden itibaren altlığa doğru elementlerin dağılımı belirlenmiştir.

5.8. Aşınma Testleri

Çok kaplamalı yapıların aşınma karakteristiği üzerindeki etkisini tespit etmek amacıyla numunelere “Block on Ring” aşınma test yöntemi uygulanmıştır.

Bu test yönteminde ring şeklinde bir numune elektrik motoruna bağlı bir şaft bağlantı parçasına sabitlenirken, sabitlenen ring numune üzerine block numune konumlandırılmaktadır. Block malzeme üzerine de seçilen miktarda baskı yükleri uygulanarak, ring malzeme seçilen hızda (devir/dk) döndürülerek malzemelerin birbirine kuru teması ve aşınmaları sağlanmaktadır. Şekil 5.6’da “block on ring” aşınma test yöntemine ait şematik görsel, Şekil 5.7’de ise kullanılan Mikrosan Makine ve Kalıp San. A.Ş ye ait “block on ring” aşınma test cihazı bulunmaktadır.



Şekil 5.6: Block on ring aşınma test sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 5.7: “Block on ring” aşınma test cihazı.

Aşınma test sisteminde block ve ring malzeme aşındıkça hacim ve kütle kayıpları meydana gelmektedir. Ortaya çıkan bu hacim ve kütle kaybı ile numunelerin konumları block üzerinden basan ağırlığın da etkisiyle yaklaşmaktadır. Bu sayede cihaz üzerinde bulunan oldukça hassas sensör ile aşınma derinliği anlık olarak saptanabilmektedir. Ayrıca numunelerin test öncesi ve test sonrası ağırlıkları da hassas terazide ölçülerek aşınma sonucu meydana gelen kütle kaybı da ölçülmüştür.

Tüm numuneler için 100 dk, 15 kg yük, 550 devir/dk aşınma şartları seçilerek aşınma testleri tamamlanmıştır. Block numunelere karşılık olarak aynı şartlarda 120 saat gaz nitrüleme işlemi görmüş DIN 1.8550 çeliğinden imal edilen ringler kullanılmıştır. Aşınma testlerine ait bilgiler Tablo 5.5’te gösterilmiştir.

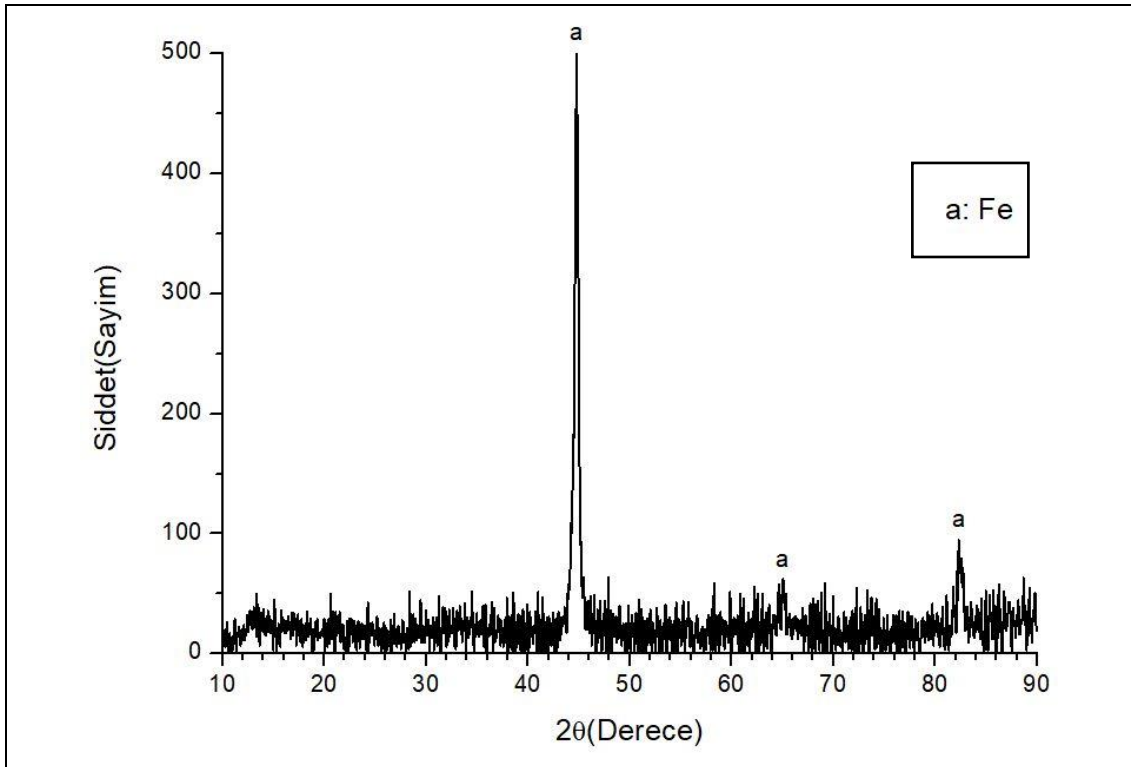
Tablo 5.5: Aşınma Test Parametreleri.

DENEY NO		1	2	3	4
NUMUNE BİLGİLERİ	Block Yüzey Durumu	St	GN	TiGN	TaTiGN
TEST PARAMETRELERİ	Süre (dk)	100	100	100	100
	Yük (kg)	15	15	15	15
	Hız (rpm)	550	550	550	550
	Çevrim	55000	55000	55000	55000

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. XRD Analizi Sonuçları

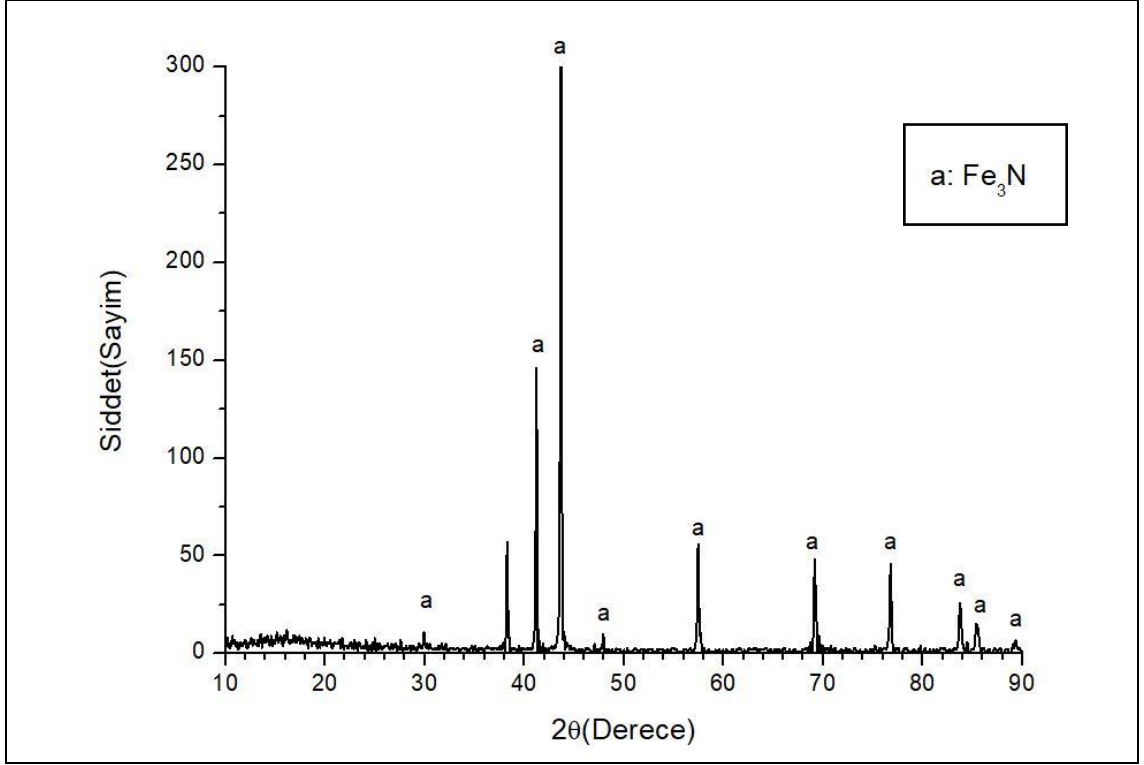
Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1: Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış(St) DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni.

Şekil 6.1’de gösterilen XRD analiz sonucuna göre, 44,761, 65,096, 82,301 dereceli piklerin demire ait olduğu belirlenmiştir. Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmayan bir numune olması sebebiyle beklenen bir sonuç elde edilmiştir.

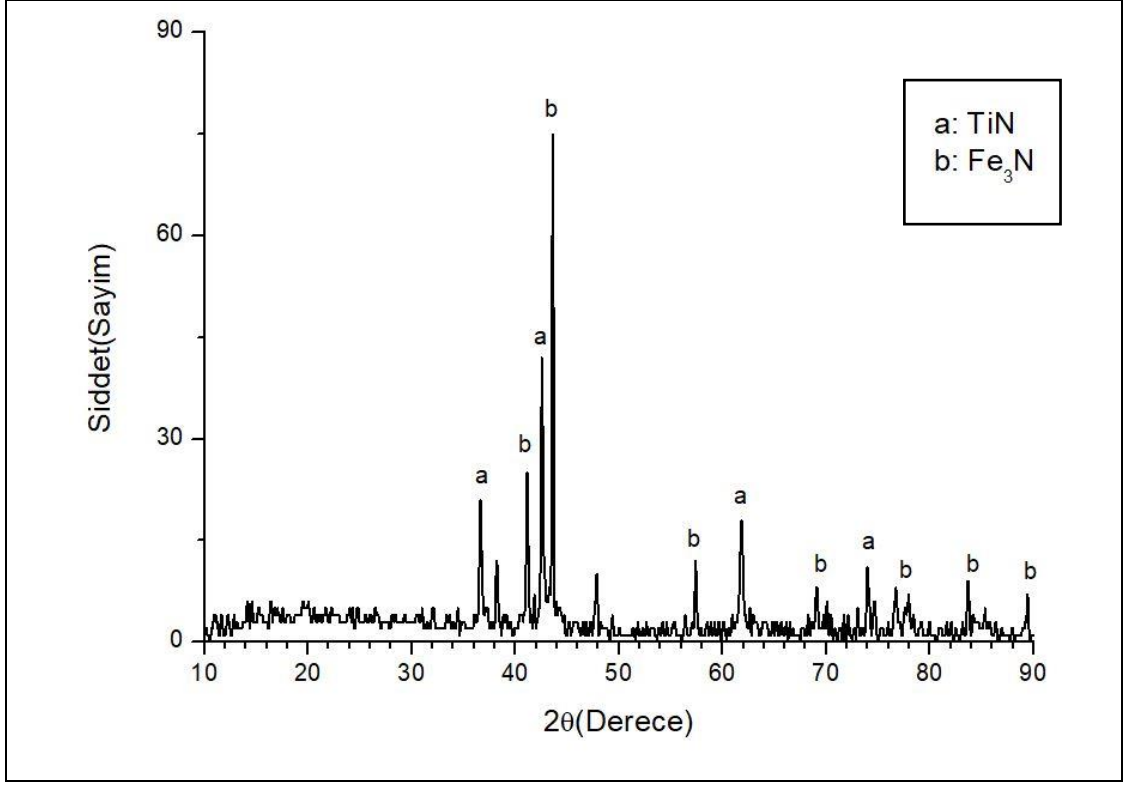
Sadece gaz nitrürleme işlemi uygulanmış DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2: Sadece gaz nitrürleme işlemi uygulanmış(GN) DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni.

Şekil 6.2’de gösterilen XRD sonuçlarına göre, 29,953, 41,206, 43,679, 57,442, 69,158, 76,758, 83,754, 85,403, 89,326 dereceli pikler tespit edilmiş ve bu pikler sistem veri tabanına göre yalnızca ϵ fazındaki beyaz tabakayı ifade eden Fe_3N fazı eşleştirilmiştir. Lehrer diyagramına göre ϵ bölgesinde 100 saat gaz nitrürleme işlemi uygulanan bir numune olması sebebiyle beklenen bir sonuç elde edilmiştir. Ayrıca bazı piklere ait eşleşme sağlanamamıştır. Tanımlanamayan bu piklerin altlık malzemeden geldiği tahmin edilmektedir.

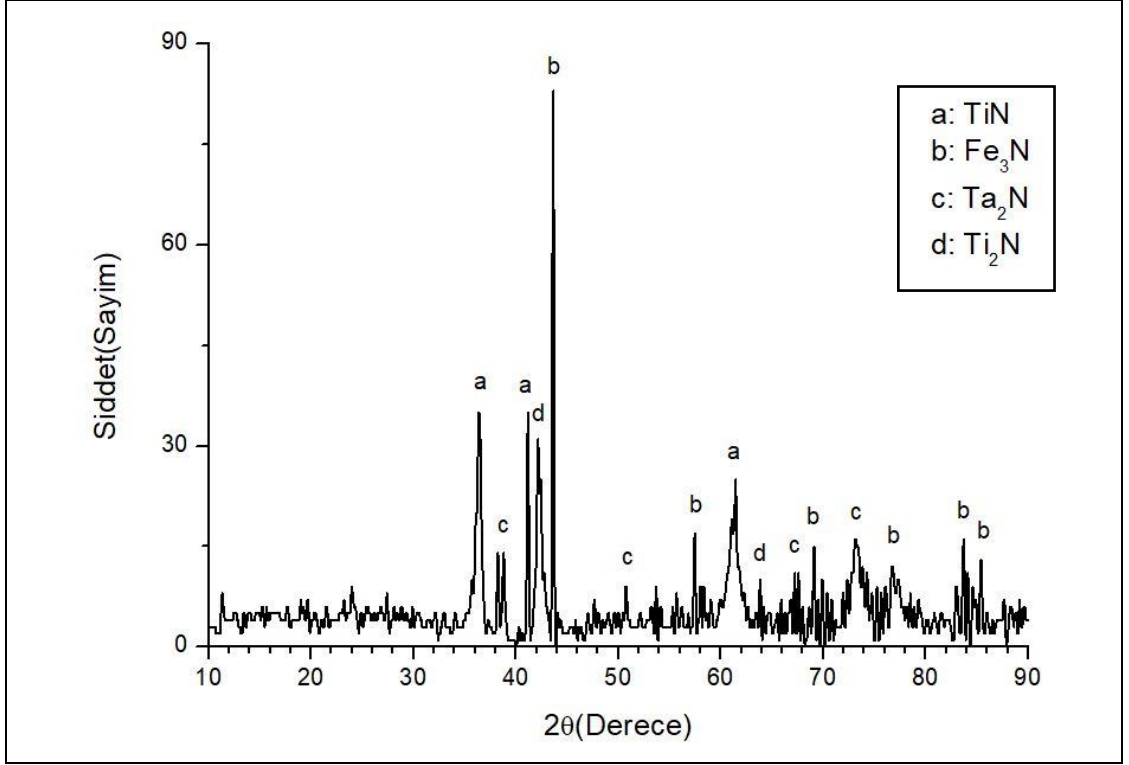
ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni Şekil 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.3: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrüleme işlemi uygulanmış(TiGN) DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni.

Şekil 6.3’de gösterilen XRD sonuçlarına göre, 36,642, 41,128, 42,567, 43,610, 57,398, 61,803, 69,019, 74,030, 76,717, 83,679, 89,457 dereceli pikler tespit edilmiş ve bu pikler sistem veri tabanına göre TiN ve Fe₃N fazları eşleştirilmiştir. Titanyum kaplama üzerine 100 saat gaz nitrüleme işlemi uygulanan bir numune olması sebebiyle beklenen pikler tespit edilmiştir. Ayrıca bazı piklere ait eşleşme sağlanamamıştır. Tanımlanamayan bu piklerin altlık malzemedan geldiği tahmin edilmektedir.

ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrüleme işlemi uygulanmış DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni Şekil 6.4’de verilmiştir.

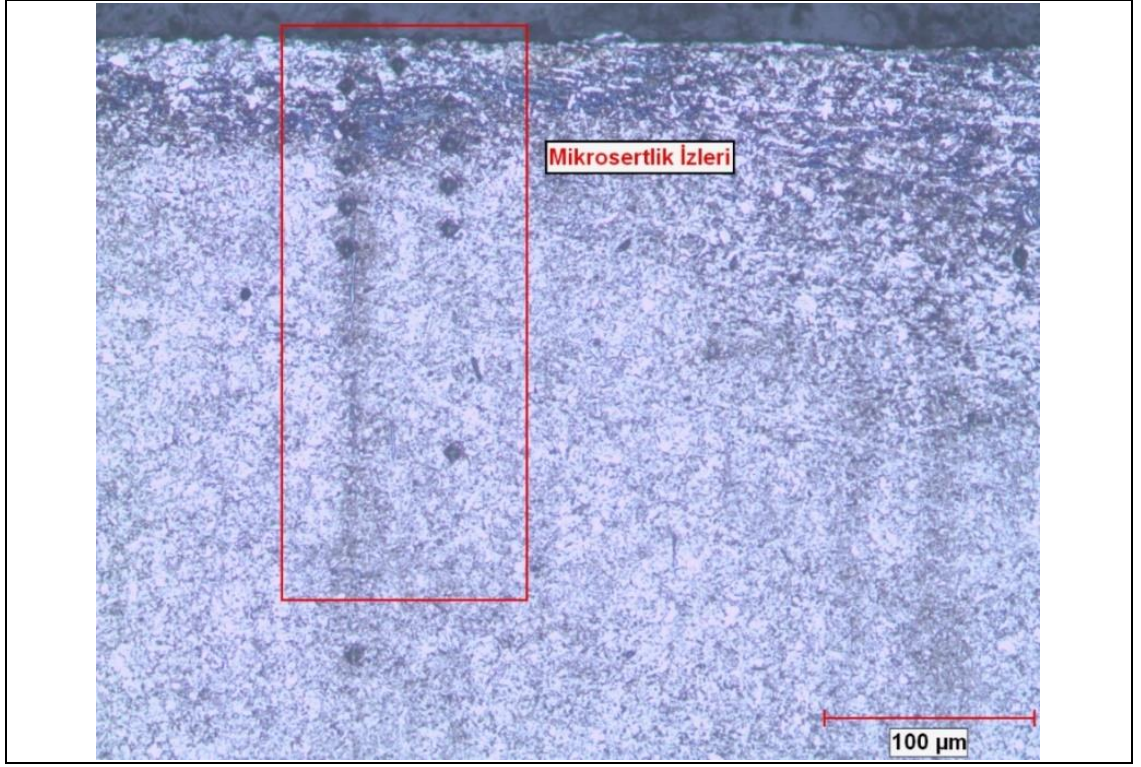


Şekil 6.4: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış(TaTiGN) DIN 1.8519 numuneye ait XRD deseni.

Şekil 6.4’de gösterilen XRD sonuçlarına göre, 36.593, 39.029, 41.391, 42.629, 51.016, 57.670, 61.636, 64.070, 69.343, 73.315, 76.950, 83.883, 85.628 dereceli pikler tespit edilmiş ve bu pikler ile sistem veri tabanına göre TiN, Fe₃N, Ta₂N ve Ti₂N fazları tespit edilmiştir. Önce tantalum ardından titanyum kaplama üzerine 100 saat gaz nitrürleme işlemi uygulanan bir numune olması sebebiyle elde edilen XRD pikleri beklenildiği gibidir. Ayrıca diğer numunelerde olduğu gibi bazı piklere ait eşleşme sağlanamamıştır. Tanımlanamayan bu piklerin altlık malzemeden geldiği tahmin edilmektedir.

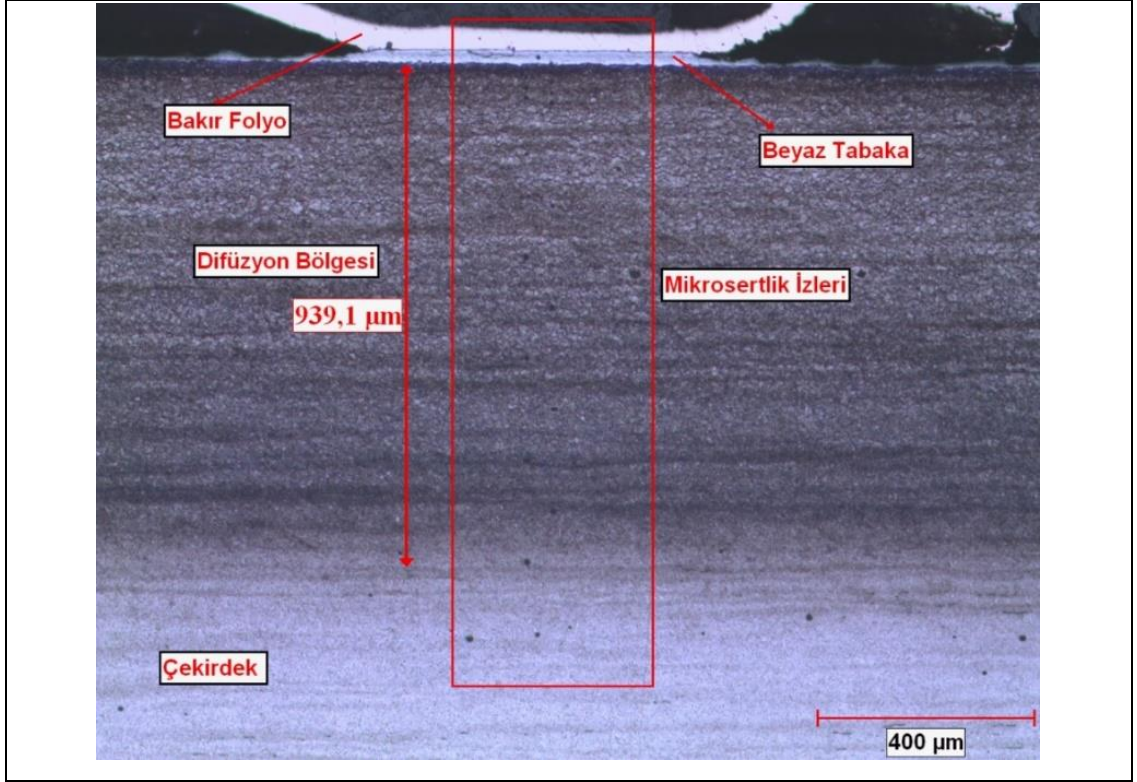
6.2. Optik Mikroskop Sonuçları

Elde edilen optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.5-6.11’de verilmiştir.

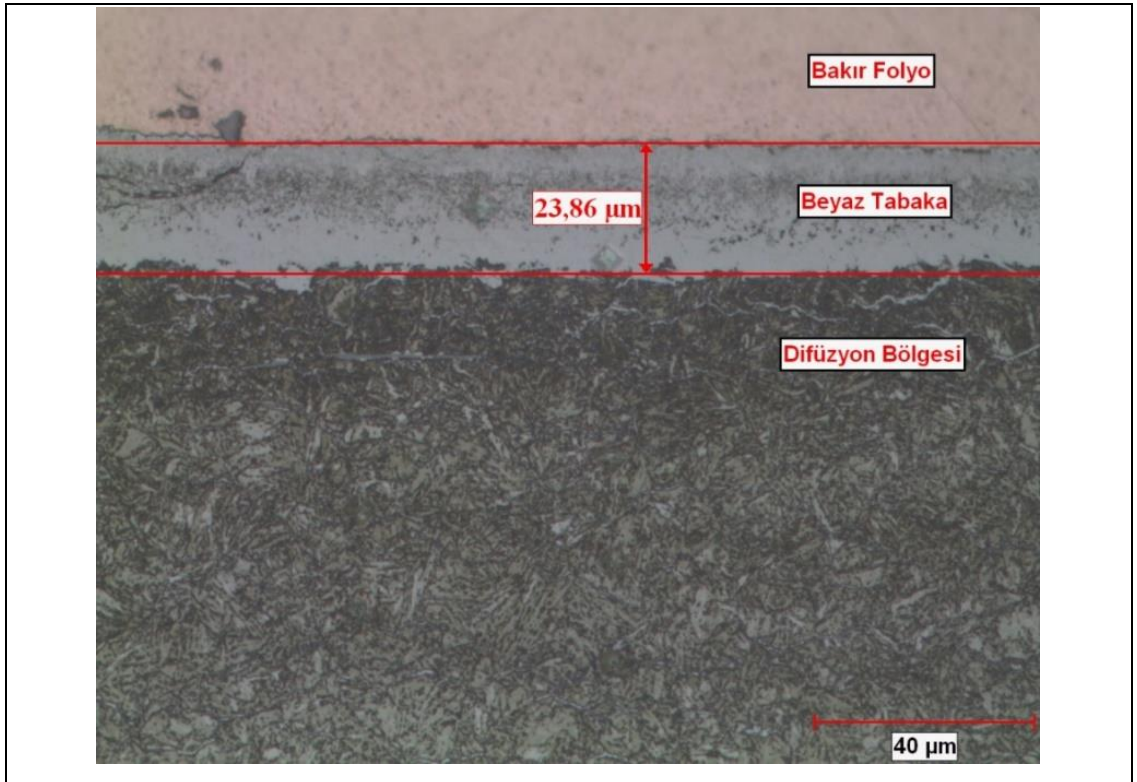


Şekil 6.5: Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmayan numune (St)'nin kesitten alınan optik mikroskop görüntüsü.

Yalnızca gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune (GN)'nin optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.6' ve Şekil 6.7' de verilmiştir. Sadece gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanmış bu numunenin yüzeyinde XRD sonuçlarına paralel olarak beyaz tabaka ve difüzyon bölgesinden meydana gelen kaplama tabakası oluşmuştur. Yapılan ölçümlerde beyaz tabakanın 23,86 μm kalınlığında ve difüzyon derinliğinin 939,1 μm olduğu saptanmıştır.



Şekil 6.6: Sadece gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (GN)'nin kesitten alınan optik mikroskop görüntüsü (x50).

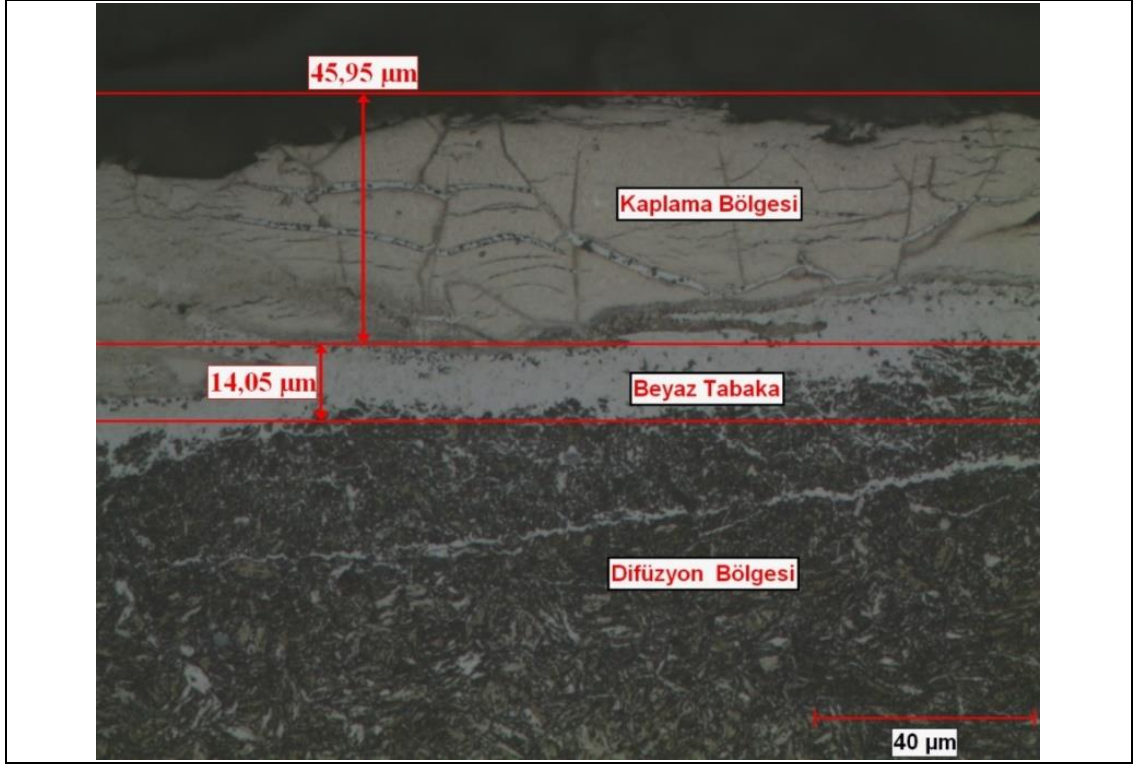


Şekil 6.7: Sadece gaz nitrürleme (100 Sa) işlemi uygulanan numune (GN)'nin kesitten alınan optik mikroskop görüntüsü (x500).

ESD yöntemi ile Ti kaplanmış ve üzerine 100 saat gaz nitrürleme uygulanmış numune (TiGN)'nin optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.8' ve Şekil 6.9'da verilmiştir. Titanyum kaplama üzerine gaz nitrürleme yapılan bu numunenin yüzeyinde XRD sonuçlarına paralel olarak, üst katmanda TiN fazından oluşan 45,95 μm kalınlığında kaplama bölgesi, kaplama bölgesinin altında 14,05 μm kalınlığında beyaz tabaka bölgesi, beyaz tabaka bölgesinin altında da difüzyon bölgesinin varlığı tespit edilmiştir.

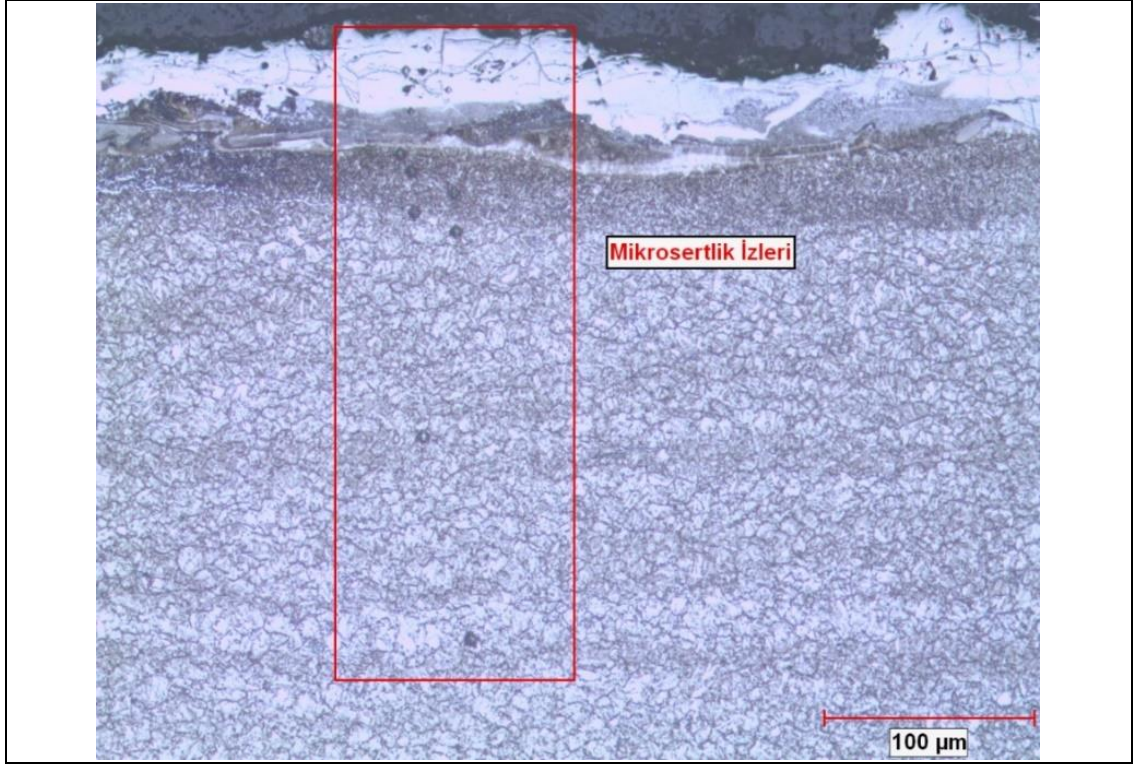


Şekil 6.8: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)'nin mikrosertlik izlerinin optik mikroskop görüntüsü.

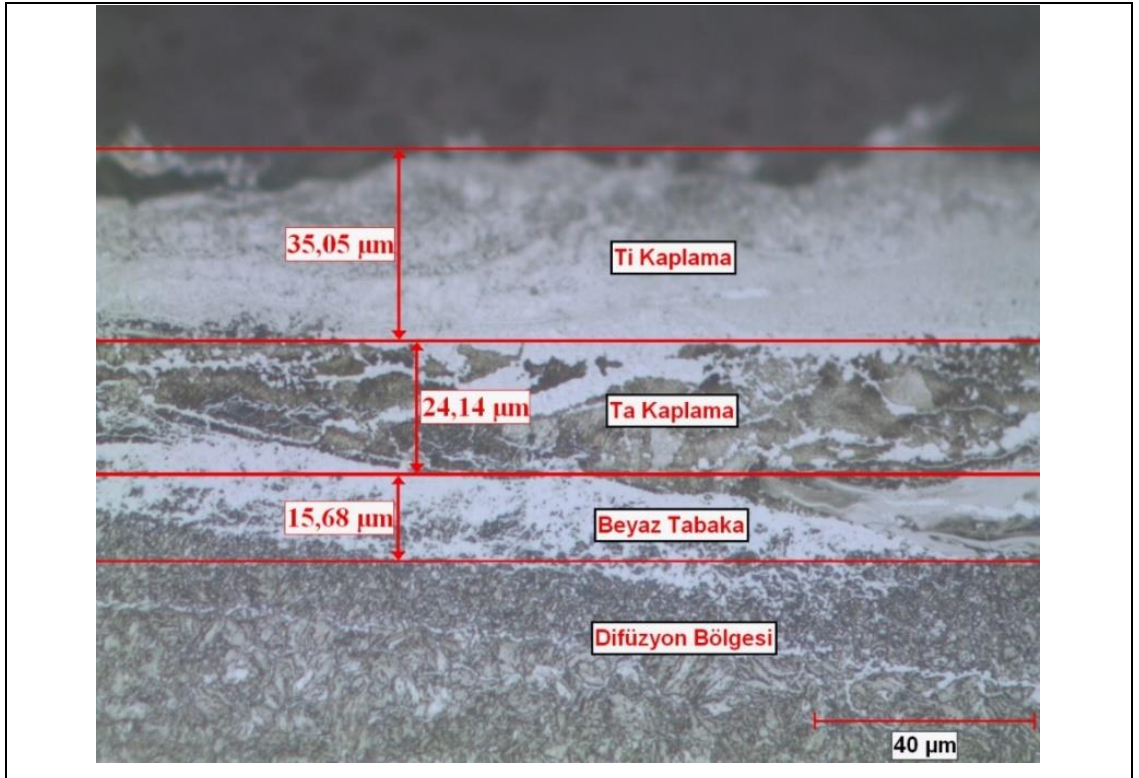


Şekil 6.9: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrüleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)'nin optik mikroskop görüntüsü.

ESD yöntemi ile Ta, sonrasında Ti kaplanmış ve üzerine 100 saat gaz nitrüleme uygulanmış numune (TaTiGN)'nin optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'de verilmiştir. Tantalyum kaplama sonrasında titanyum kaplama yapılan üzerine gaz nitrüleme işlemi uygulanan bu numunenin yüzeyinde XRD sonuçlarına paralel olarak, üst katmanda 35,05 µm kalınlığında titanyum nitrür fazlarından oluşan bölge, bu bölgenin altında 24,14 µm kalınlığında tantalyum nitrür fazlarından oluşan bölge, bu kaplama bölgelerinin altında 15,68 µm kalınlığında beyaz tabaka bölgesi, beyaz tabaka bölgesinin altında da difüzyon bölgesinin varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.10: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin mikrosertlik izlerinin optik mikroskop görüntüsü.



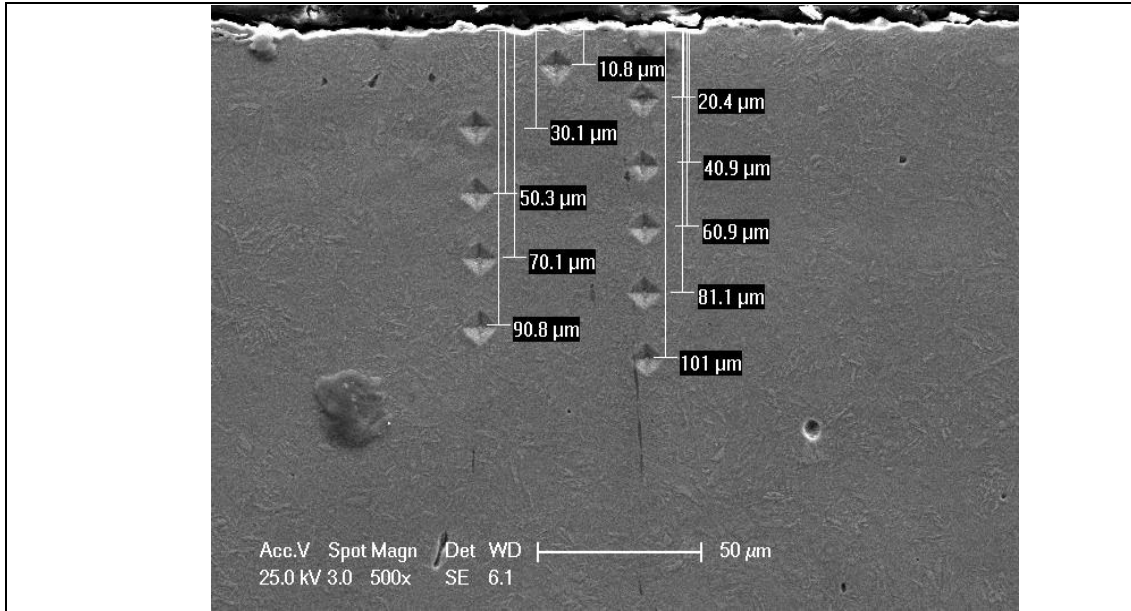
Şekil 6.11: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin optik mikroskop görüntüsü.

6.3. SEM ve SEM-EDS Sonuçları

6.3.1. Mikrosertlik Test Sonuçları

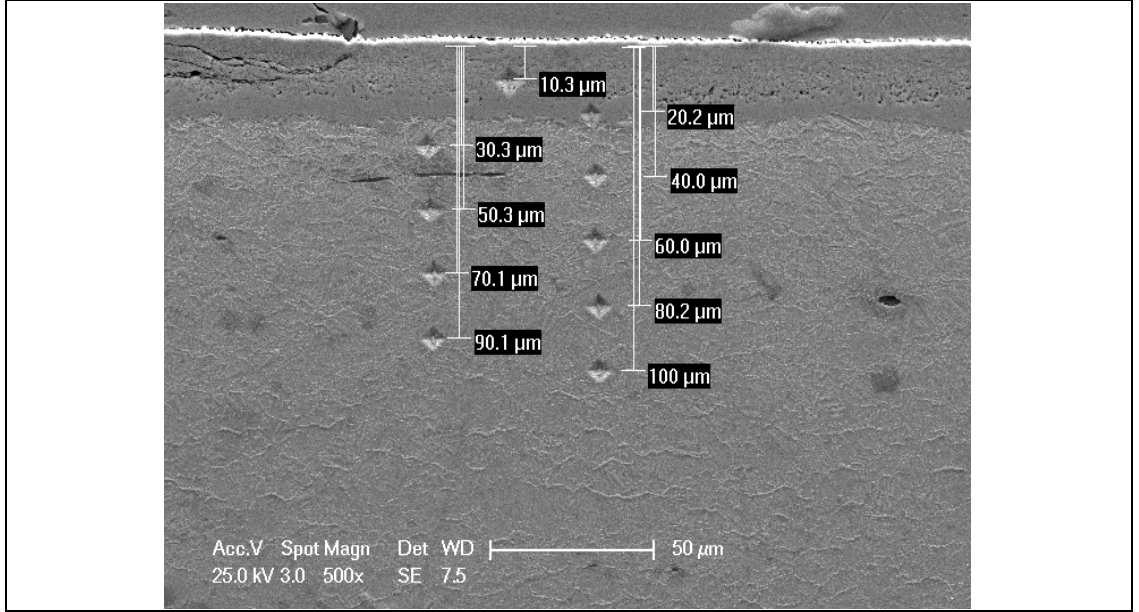
Mikrosertlik izleri numune yüzeyinden altlığa doğru belirlenen eş aralıklı mesafelerde oluşturulmuş ve Şekil 6.12-6.15’de numunelerin mikrosertlik izlerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmayan numune (St)’nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerin SEM görüntüsü Şekil 6.12’de verilmiştir.



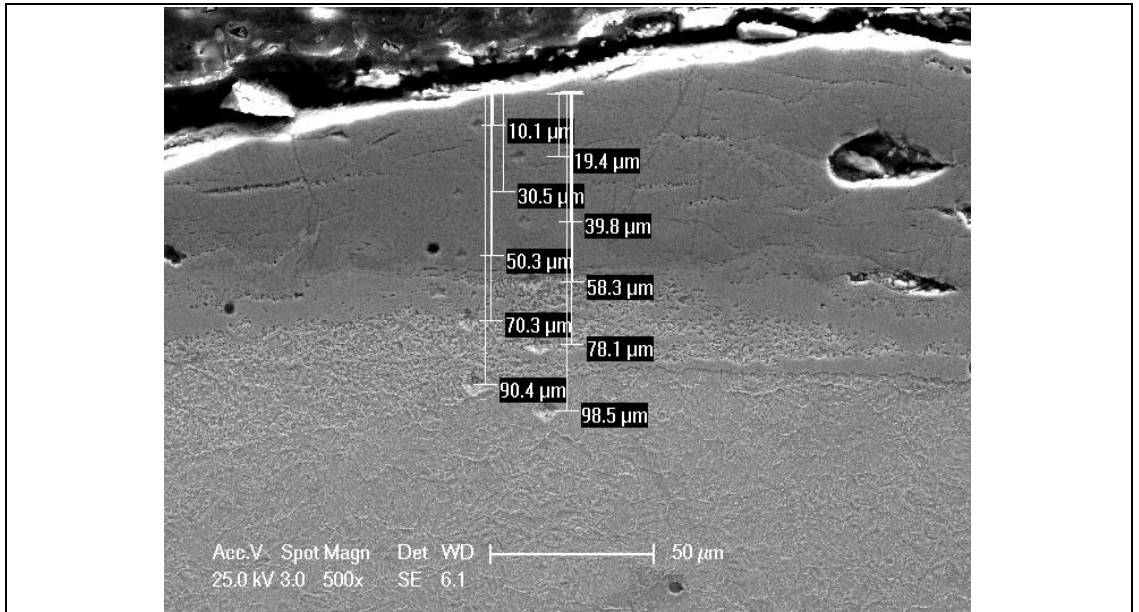
Şekil 6.12: Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmayan numune (St)’nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin konumlarının SEM görüntüsü.

Sadece gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (GN)’nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerin SEM görüntüsü Şekil 6.13’de verilmiştir.



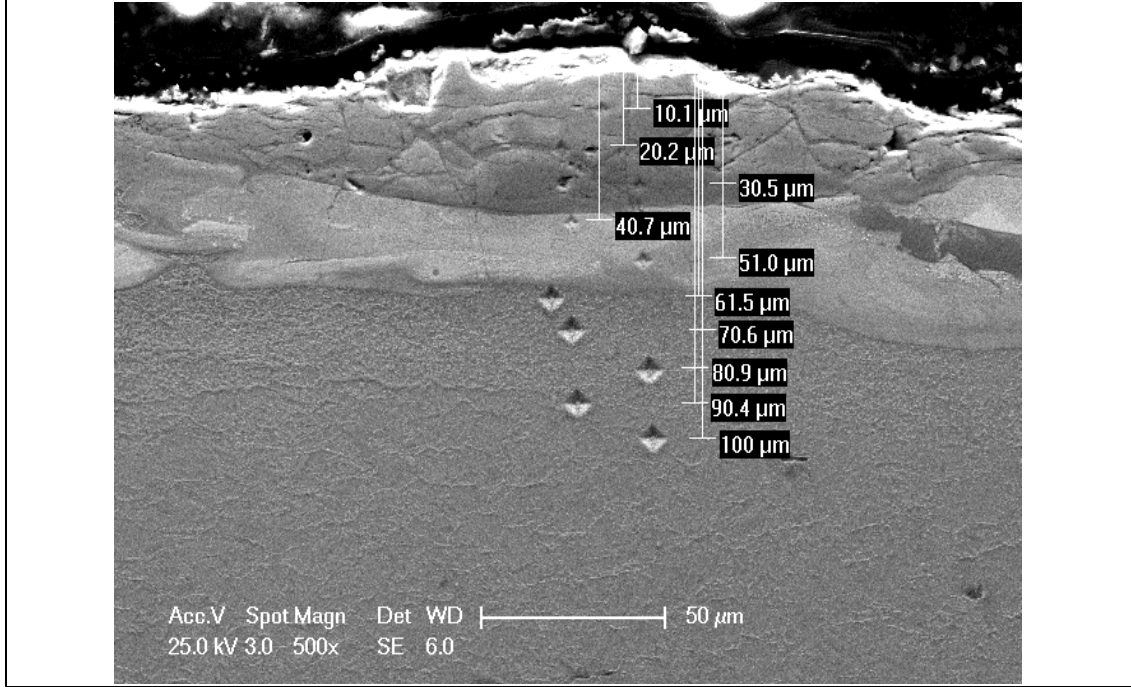
Şekil 6.13: Sadece gaz nitrüleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (GN)’nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerin konumlarının SEM görüntüsü.

Ti kaplama ardından gaz nitrüleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (TiGN)’nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerin SEM görüntüsü Şekil 6.14’de verilmiştir.



Şekil 6.14: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrüleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)’nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin konumlarının SEM görüntüsü.

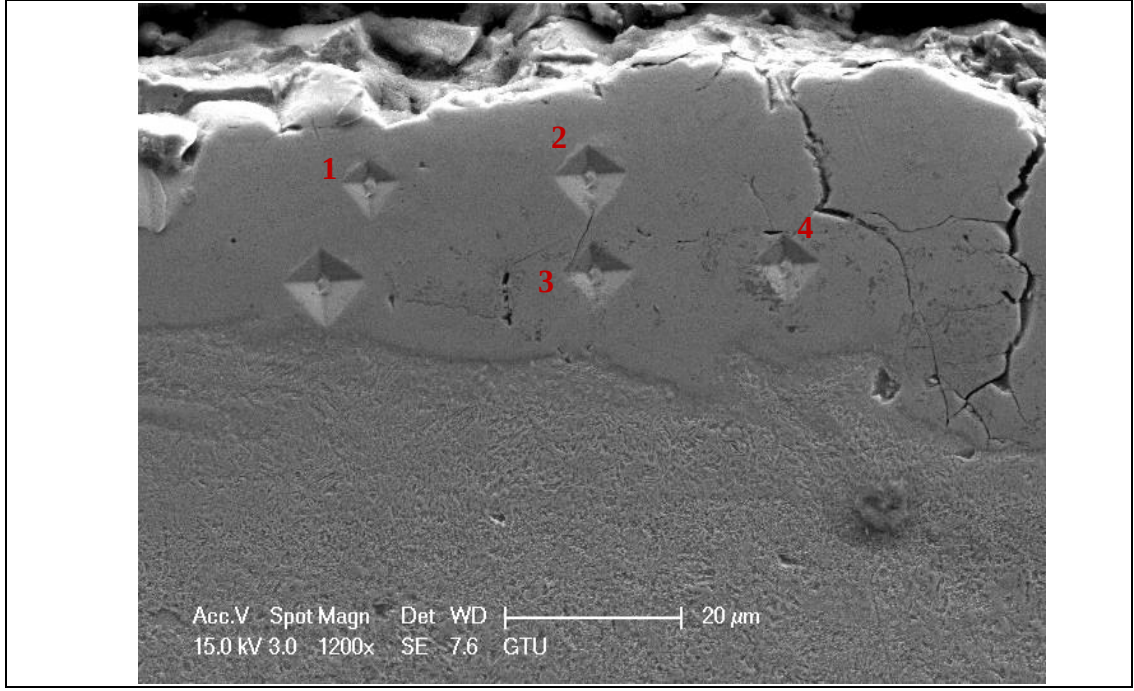
Ta kaplama sonrasında Ti kaplama ardından gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (TaTiGN)'nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerin SEM görüntüsü Şekil 6.15'de verilmiştir.



Şekil 6.15: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin konumlarının SEM görüntüsü.

Şekil 6.16, 6.18, 6.20'de ESD kaplama yapılan numunelere gaz nitrürleme işlemi öncesi oluşturulan sertlik izlerinin SEM görüntüleri, Tablo 6.1, Tablo 6.2'de köşegen uzunlukları ve Şekil 6.17, Şekil 6.19'da ilgili noktalara ait sertlik değerleri de gösterilmiştir.

Sertliklerin hesaplanmasında mikrosertlik izlerinin köşegenleri SEM'de ölçülerek kullanılmıştır. Çatlak, gözenek ya da istenilen bölge dışına taşan izler hesaplama katılmamıştır. Tablo ve şekillerde kullanılan mikrosertlik izleri SEM görüntüleri üzerinde numaralandırılmıştır.

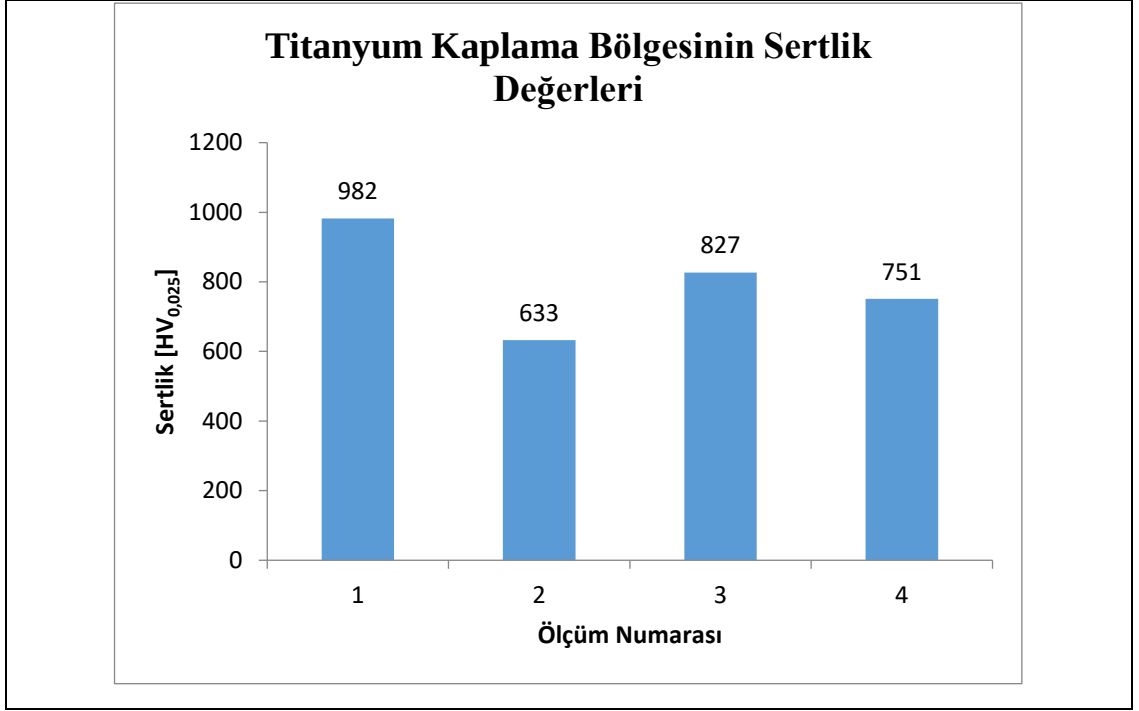


Şekil 6.16: Sonrasında gaz nitrürleme işlemi yapılmak üzere ESD işlemi ile Ti kaplanan numunenin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin SEM görüntüsü.

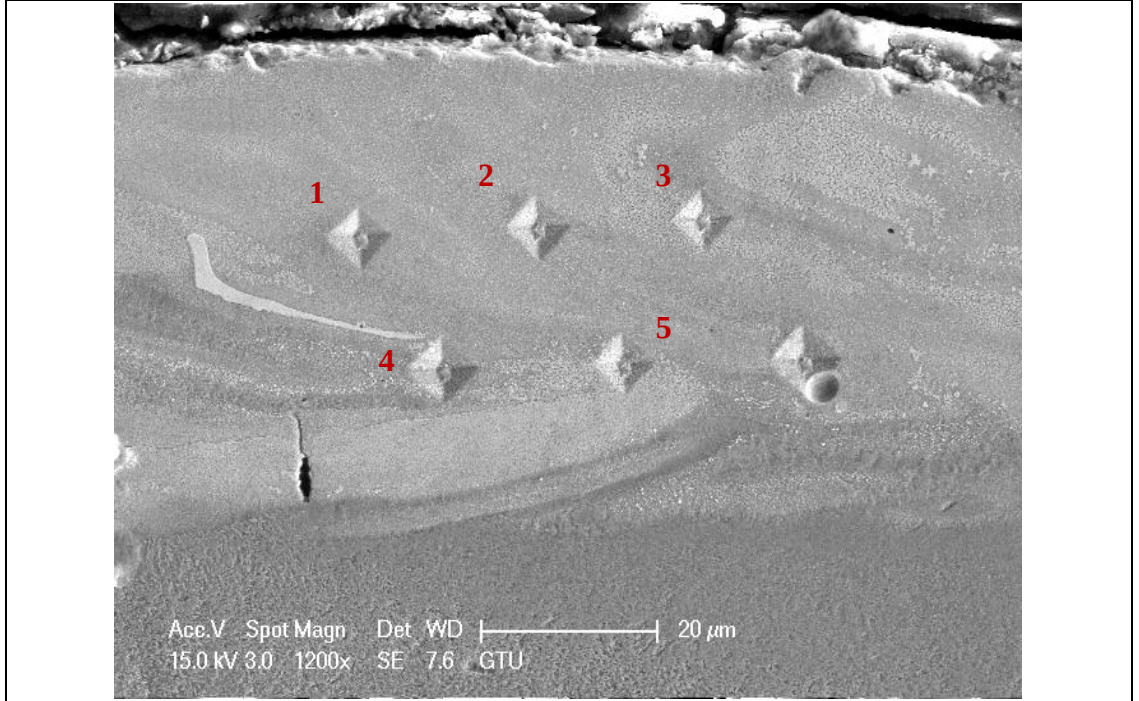
Tablo 6.1: Sonrasında Gaz Nitrürleme İşlemi Yapılmak Üzere ESD İşlemi İle Ti Kaplanan Numunenin Kesitinde Oluşturulan Vickers İzlerinin Köşegen Uzunlukları.

Ölçüm Numarası	Mikrosertlik İzine Ait X Eksen Uzunluğu (μm)	Mikrosertlik İzine Ait Y Eksen Uzunluğu (μm)
1	6,66	7,08
2	8,68	8,43
3	7,62	7,35
4	7,82	7,89

Gaz nitrürleme işlemi öncesi ESD işlemi ile deney 3 ait numunelere titanyum kaplanmıştır. Şekil 6.16’da verilen sem görüntüsünde görüldüğü üzere titanyum kaplama yapılan bölgeye toplamda 5 adet sertlik izi oluşturulmuş fakat bir iz altlık ile temas etmesi sebebiyle göz ardı edilmiştir. İlgili formülde değerlerin yerine koyulması ile sertlik değerleri hesaplanmış ve şekil 6.17’de gösterilmiştir. Titanyum kaplama için 982 HV_{0,025} ile 633 HV_{0,025} arasında değişen sertlik değerleri elde edilmiştir. Sertlik değerlerleri arasında farklılık olmasının sebebi ESD işleminin genel karakteristiği olan kaplama sırasında oluşan çatlaklı bölgeler olduğu düşünülmektedir.



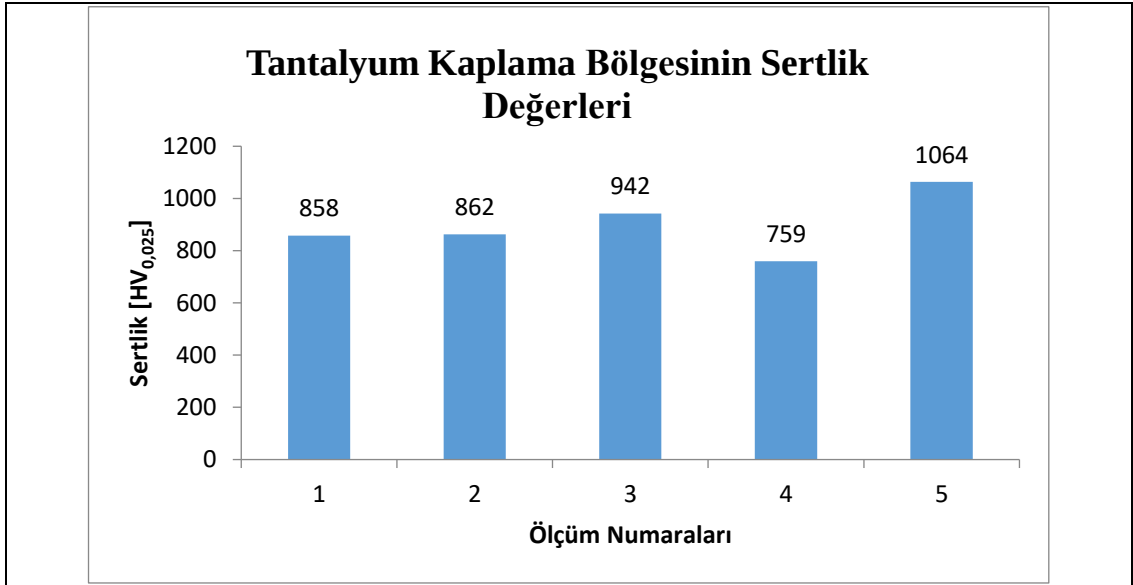
Şekil 6.17: Sonrasında gaz nitrürleme işlemi yapılmak üzere ESD işlemi ile Ti kaplanan numunenin kaplama bölgesinin sertlik değerleri.



Şekil 6.18: Sonrasında üzerine Ti kaplama yapılmak üzere ESD işlemi ile Ta kaplanan numunenin kesitinde oluşturulan Vickers izlerinin SEM görüntüsü.

Tablo 6.2: Sonrasında Ti Kaplama Yapılmak Üzere ESD İşlemi ile Ta Kaplanan Numunenin Kesitinde Oluşturulan Vickers İzlerinin Köşegen Uzunlukları.

Ölçüm Numarası	Mikrosertlik İzine Ait X Ekseni Uzunluğu (μm)	Mikrosertlik İzine Ait Y Ekseni Uzunluğu (μm)
1	7,53	7,17
2	7,04	7,62
3	6,95	7,08
4	8,01	7,62
5	6,66	6,54



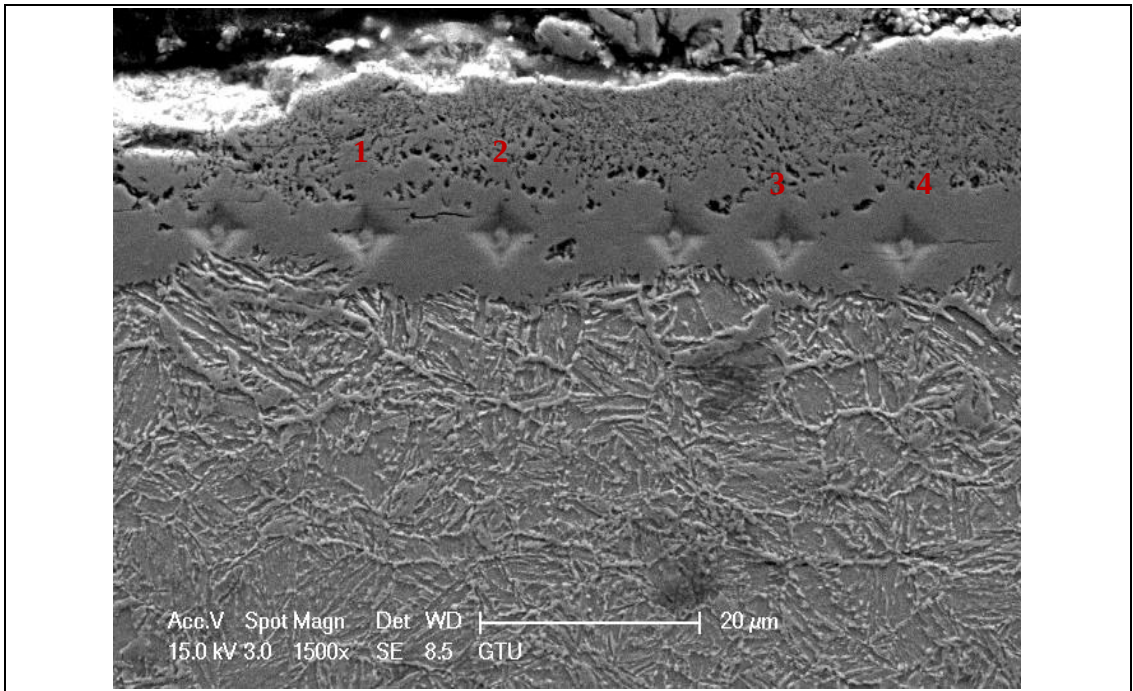
Şekil 6.19: Sonrasında Ti kaplama yapılmak üzere ESD işlemi ile Ta kaplanan numunenin kaplama bölgesinin sertlik değerleri.

Gaz nitrürleme işlemi öncesi ESD işlemi ile deney 4 ait numunelere önce tantalyum sonrasında tantalyum kaplanmıştır. Şekil 6.18’de verilen sem görüntüsünde görüldüğü üzere tantalyum kaplama yapılan bölgeye toplamda 6 adet sertlik izi oluşturulmuş fakat bir iz yapıda bulunan bir gözenek ile temas etmesi sebebiyle göz ardı edilmiştir. İlgili formülde değerlerin yerine koyulması ile sertlik değerleri hesaplanmış ve Şekil 6.19’da gösterilmiştir. Tantalyum kaplama için 1064 $\text{HV}_{0.025}$ ile 759 $\text{HV}_{0.025}$ arasında değişen sertlik değerleri elde edilmiştir. Sertlik değerleri arasında farklılık olmasının sebebi, titanyumda olduğu gibi, ESD işleminin genel

karakteristiği olan kaplama sırasında oluşan çatlaklı bölgelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 6.20, 6.22, 6.24’de ESD kaplama yapılan numunelere gaz nitrürleme işlemi sonrası oluşturulan sertlik izlerinin SEM görüntüleri, Tablo 6.3-6.6’da köşegen uzunlukları ve Şekil 6.21-6.26’da ilgili noktalara ait sertlik değerleri de gösterilmiştir.

Sertliklerin hesaplanmasında mikrosertlik izlerinin köşegenleri SEM’de ölçülerek kullanılmıştır. Çatlak, gözenek ya da istenilen bölge dışına taşan izler hesaplama katılmamıştır. Tablo ve şekillerde kullanılan mikrosertlik izleri, SEM görüntüleri üzerinde numaralandırılmıştır.

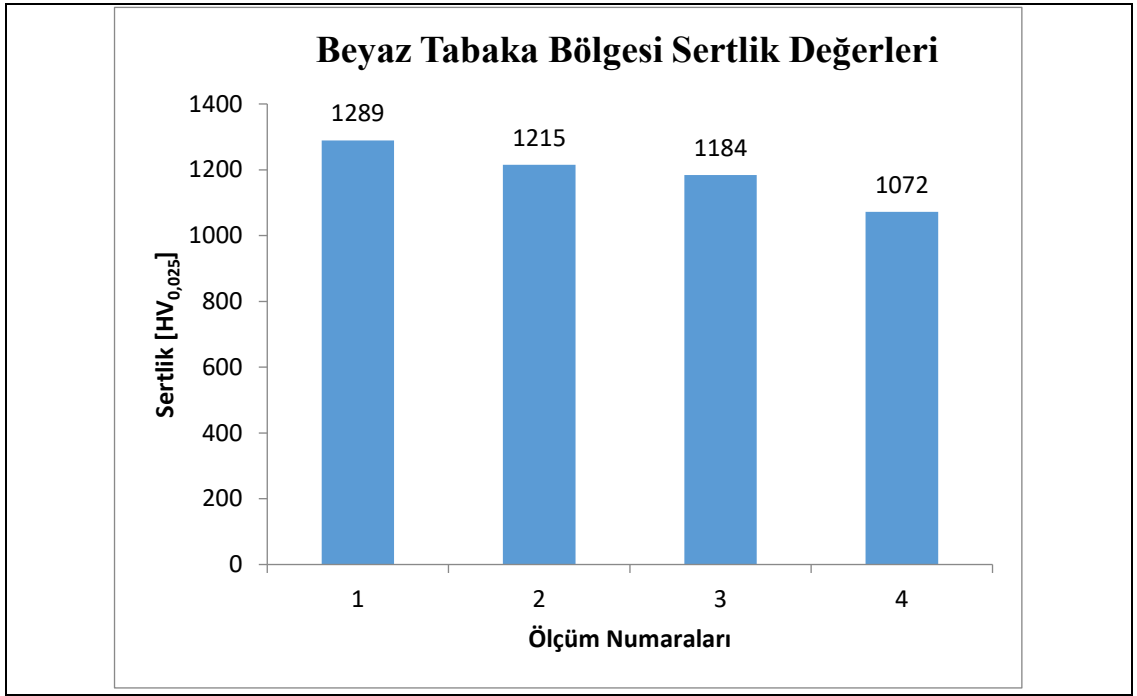


Şekil 6.20: Sadece gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (GN)’nin kesitinde beyaz tabaka bölgesinin mikrosertlik izlerinin SEM görüntüsü.

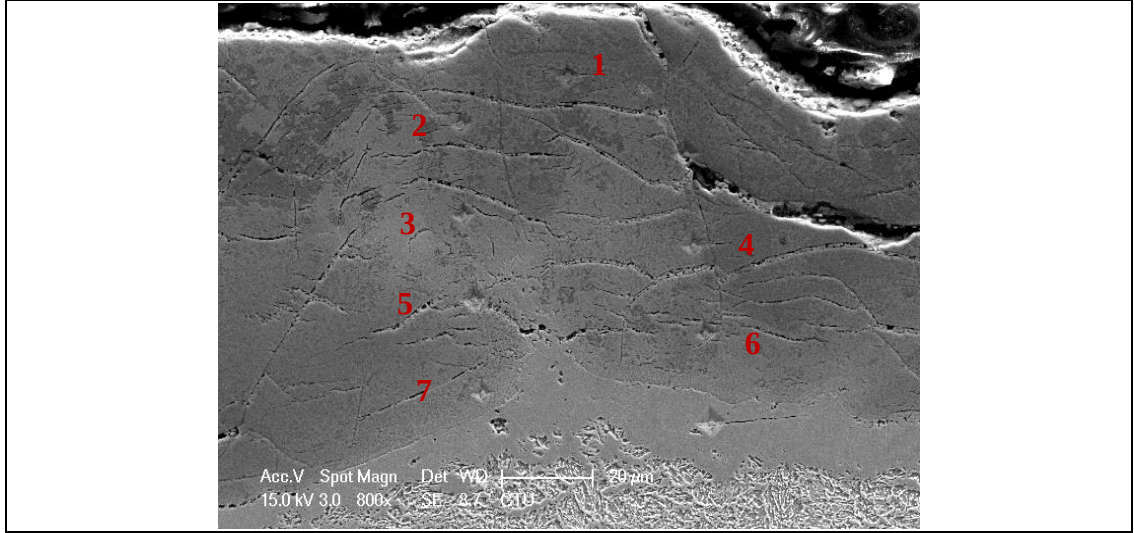
Şekil 6.20’de verilen sem görüntüsünde görüldüğü üzere yalnızca gaz nitrürleme yapılan bölgeye toplamda 6 adet sertlik izi oluşturulmuş fakat 2 adet iz beyaz tabaka bölgesinin dışına taşması sebebiyle göz ardı edilmiştir. İlgili formülde değerlerin yerine koyulması ile sertlik değerleri hesaplanmış ve Şekil 6.21’de gösterilmiştir. ϵ fazına ait beyaz tabakanın sertlik değerleri 1289 HV_{0,025} ile 1072 HV_{0,025} değerleri arasında değişiklik göstermiştir.

Tablo 6.3: Sadece Gaz Nitrürleme (100 sa) İşlemi Uygulanan Numune (GN)'Nin Kesitinde Beyaz Tabaka Bölgesinin Mikrosertlik İzlerinin Köşegen Uzunlukları.

Ölçüm Numarası	Mikrosertlik İzine Ait X Eksen Uzunluğu (μm)	Mikrosertlik İzine Ait Y Eksen Uzunluğu (μm)
1	6,18	5,81
2	6,33	6,02
3	6,56	5,95
4	6,41	6,74



Şekil 6.21: Sadece gaz nitrürleme (100 sa) işlemi uygulanan numune (GN)'nin kesitinde beyaz tabaka bölgesinin mikrosertlik izlerinin sertlik değerleri.

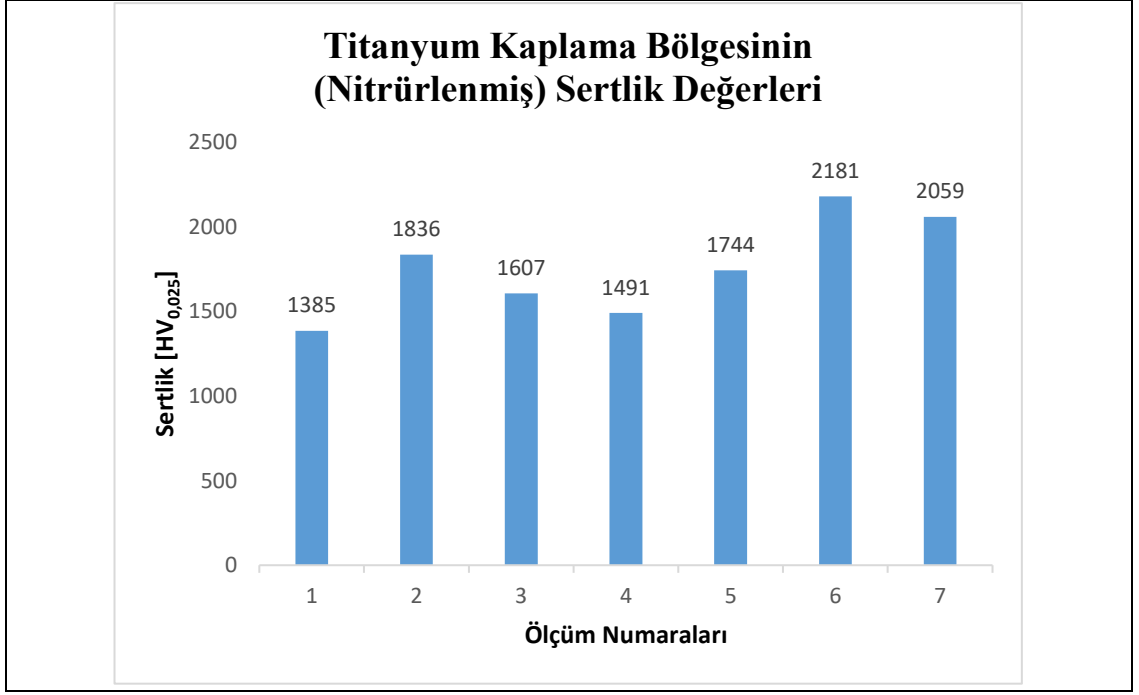


Şekil 6.22: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)'nin kesitinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin SEM görüntüsü.

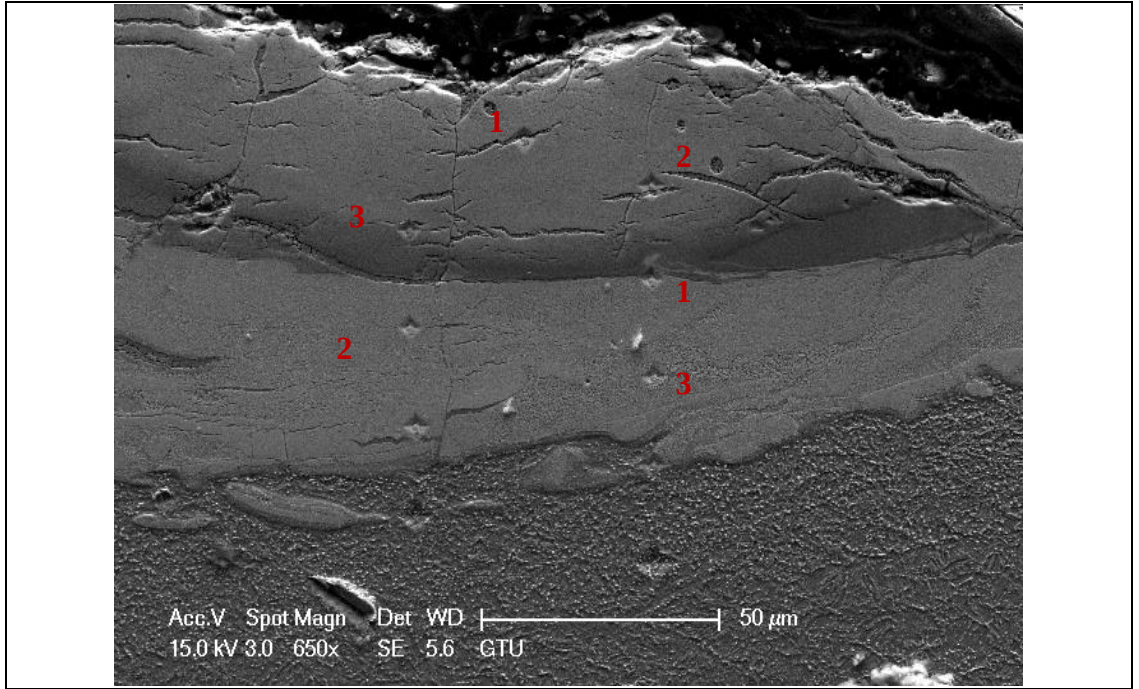
Şekil 6.22’de verilen sem görüntüsünde görüldüğü üzere ti kaplama üzerine gaz nitrürleme yapılan bölgeye toplamda 8 adet sertlik izi oluşturulmuş fakat 2 adet iz kaplama bölgesinin dışına taşması ve çatlak üzerine gelmesi sebebiyle göz ardı edilmiştir. İlgili formülde değerlerin yerine koyulması ile sertlik değerleri hesaplanmış ve Şekil 6.23’de gösterilmiştir. XRD analizi sonucu tespit edilen TiN fazı olduğu düşünülen bölgede yine çatlak ve poroz bölgelerden dolayı 2181 HV_{0,025} ile 1385 HV_{0,025} arasında sertlik değerleri elde edilmiştir.

Tablo 6.4: ESD Yöntemiyle Ti Kaplanmış ve Üzerine Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numune(TiGN)'nin Kesitinde Oluşturulan Mikrosertlik İzlerinin Köşegen Uzunlukları.

Ölçüm Numarası	Mikrosertlik İzine Ait X Eksen Uzunluğu (µm)	Mikrosertlik İzine Ait Y Eksen Uzunluğu (µm)
1	5,79	5,78
2	5,21	4,84
3	5,5	5,24
4	5,64	5,51
5	5,07	5,24
6	4,78	4,44
7	4,78	4,71



Şekil 6.23: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrüleme işlemi uygulanmış numune(TiGN)'nin kesitinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin sertlik değerleri.



Şekil 6.24: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrüleme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin kesitinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin SEM görüntüsü.

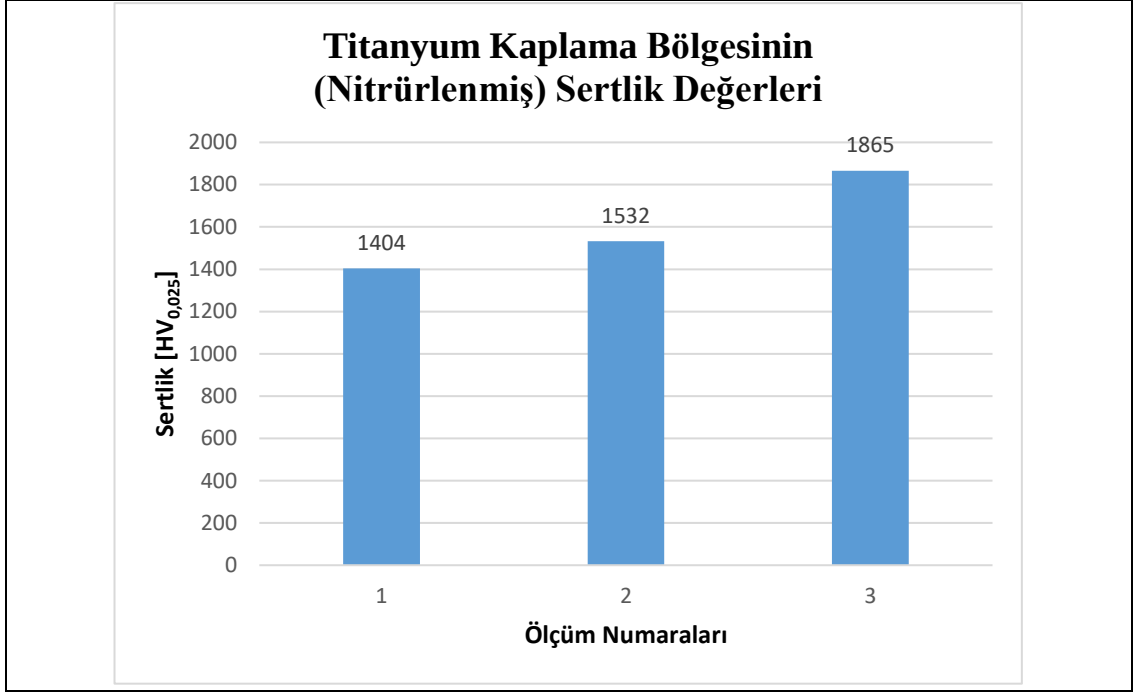
Şekil 6.24’de verilen sem görüntüsünde görüldüğü üzere ta kaplama, üzerine ti kaplama sonrasında gaz nitrürleme yapılan bölgeye toplamda 10 adet sertlik izi oluşturulmuştur. Yapının en dış tarafında yer alan titanyum kaplama bölgesinde ve onun altında bulunan tantalyum kaplama bölgesinde 3 er adet iz ölçüme uygun bulunmuştur. İlgili formülde değerlerin yerine koyulması ile sertlik değerleri hesaplanmış, Şekil 6.25 ve 6.26 da elde edilen sertlik değerleri gösterilmiştir. XRD analizi sonucu tespit edilen TiN ve Ti₂N fazı olduğu düşünülen bölgede yine çatlak ve poroz bölgelerden dolayı 1865 HV_{0,025} ile 1404 HV_{0,025} arasında sertlik değerleri elde edilmiştir. XRD analizi sonucu Ta₂N olduğu düşünülen bölgede ise sertlik değerleri 2162 HV_{0,025} ile 1631 HV_{0,025} arasında değişkenlik göstermektedir.

Tablo 6.5: ESD Yöntemiyle Önce Ta, Sonra Ti Kaplanmış ve Daha Sonra Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numune(TaTiGN)’nin Kesitinde Titanyum Bölgesinde Oluşturulan Sertlik İzlerinin Köşegen Uzunlukları.

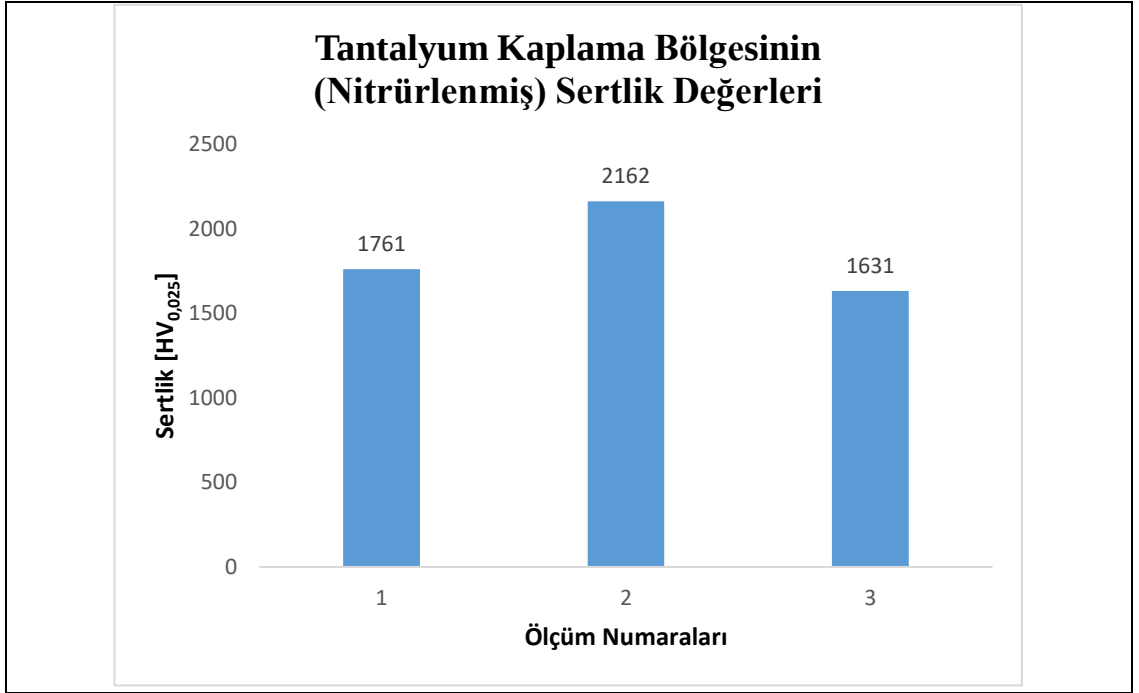
Ölçüm Numarası	Mikrosertlik İzine Ait X Eksen Uzunluğu [µm]	Mikrosertlik İzine Ait Y Eksen Uzunluğu [µm]
1	5,70	5,79
2	5,70	5,30
3	5,34	4,63

Tablo 6.6: ESD Yöntemiyle Önce Ta, Sonra Ti Kaplanmış ve Daha Sonra Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numune(TaTiGN)’nin Kesitinde Tantalyum Bölgesinde Oluşturulan Sertlik İzlerinin Köşegen Uzunlukları.

Ölçüm Numarası	Mikrosertlik İzine Ait X Eksen Uzunluğu [µm]	Mikrosertlik İzine Ait Y Eksen Uzunluğu [µm]
1	4,63	5,63
2	4,63	4,63
3	5,70	4,96



Şekil 6.25: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürlenme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin kesitinde titanyum bölgesinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin sertlik değerleri.



Şekil 6.26: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürlenme işlemi uygulanmış numune(TaTiGN)'nin kesitinde tantalyum bölgesinde oluşturulan mikrosertlik izlerinin sertlik değerleri.

Oluşturulan sertlik izlerine ait köşegen uzunluğu ölçümlerine istinaden daha önceki bölümlerde Denklem 5.1. ile verilen formül ile numunelerin her bölgesine ait ortalama sertlik değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda ulaşılan ortalama sertlik değeri sonuçları Tablo 6.7’de gösterilmiştir.

Tablo 6.7: Deneylere Ait Bölgelerin Gaz Nitrürleme Öncesi ve Sonrası Ortalama Sertlik Değerleri.

NUMUNE KODU	YÜZEY İŞLEMİ	SERTLİK ÖLÇÜLEN BÖLGE	ORTALAMA SERTLİK DEĞERİ (HV _{0,025})	STANDART SAPMA
TiGN	ESD Yöntemi ile Ti Kaplama	Ti Kaplama	798,25	146,2
TaTiGN	ESD Yöntemi ile Ta Kaplama	Ta Kaplama	897	113,69
GN	100 Saat Gaz Nitrürleme	Beyaz Tabaka (Fe ₃ C)	1190	90,15
TiGN	Ti Kaplama + 100 Saat Gaz Nitrürleme	Ti Kaplama	1757,57	291,26
TaTiGN	Ta Kaplama + Ti Kaplama + 100 Saat Gaz Nitrürleme	Ta + Ti Kaplama, Ti bölgesi	1600,33	237,97
TaTiGN	Ta Kaplama + Ti Kaplama + 100 Saat Gaz Nitrürleme	Ta + Ti Kaplama, Ta bölgesi	1851,33	276,78

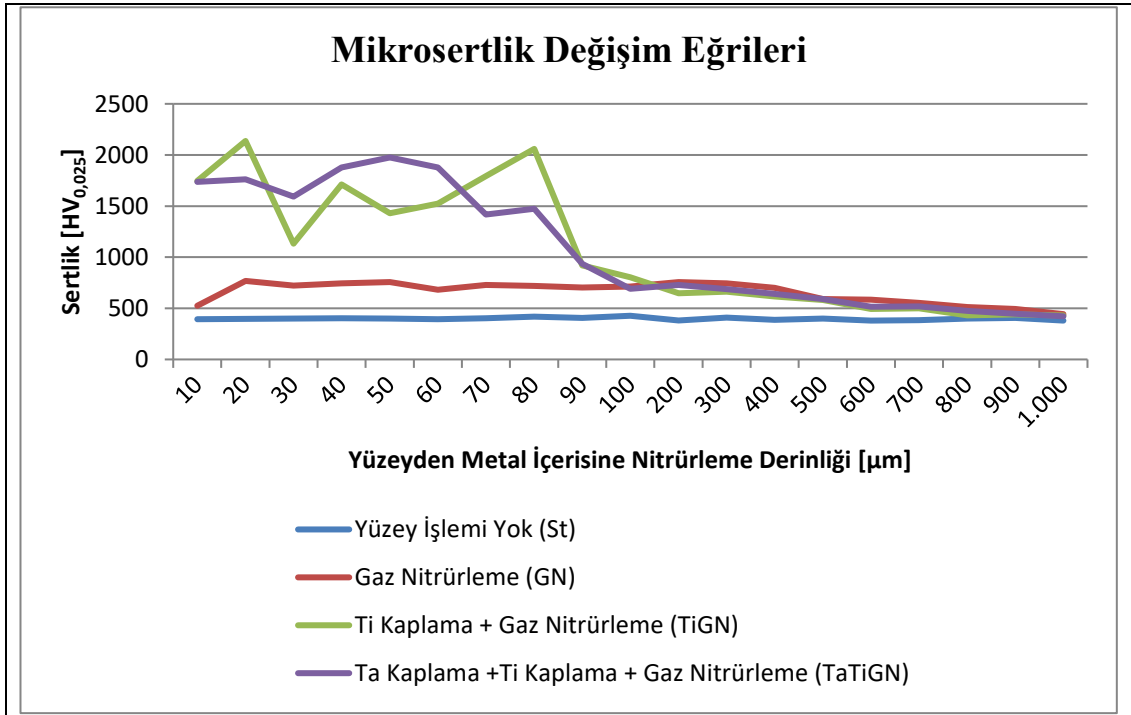
Elde edilen sertlik değerleri, ESD kaplama işlemi sonrası yapılan gaz nitrürleme işlemi sonucunda sertlik değerlerinin bariz şekilde arttığını göstermektedir. Bu sertlik artışının deney 2(GN) için sert ve dayanıklı olması ile bilinen beyaz tabakanın ϵ (Fe₃C) fazı, deney 3(TiGN) ve deney 4(TaTiGN) için ise XRD analizleri sonucu yapıda bulunduğu tespit edilen yine sert ve dayanıklı olması ile bilinen TiN, Ti₂N ve Ta₂N fazları sayesinde olduğu düşünülmektedir. Literatürde yapılan

çalışmalar da bu fazlara ait tespit edilen sertlik değerleri uyumluluk göstermektedir [32-35].

Mikrosertlik cihazında belirlenen konumlarda 3'er set mikrosertlik izlerinin oluşturulması sonrasında taramalı elektron mikroskobunda sertlik izi köşegen uzunlukları ölçülerek sertlik değerleri hesaplanmıştır. Ölçüm sonucunda elde edilen sertlik değerlerinin her konum için ortalamaları alınarak mikrosertlik değişim eğrileri oluşturulmuş ve Şekil 6.27'de gösterilmiştir.

Mikrosertlik ölçümü sonuçlarına göre ESD yöntemi ile kaplama yapıldıktan sonra üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanan numunelerde kaplama bölgesinde zaman zaman 2000 HV leri geçen bariz bir yüksek sertlik bölgesi görülmüştür. Sertliklerin bu denli fazla olmasının sebebi XRD analizi sonucu da ortaya koyulan ve yüksek sertliği ile bilinen TiN, Ti₂N ve Ta₂N fazları olduğu düşünülmektedir.

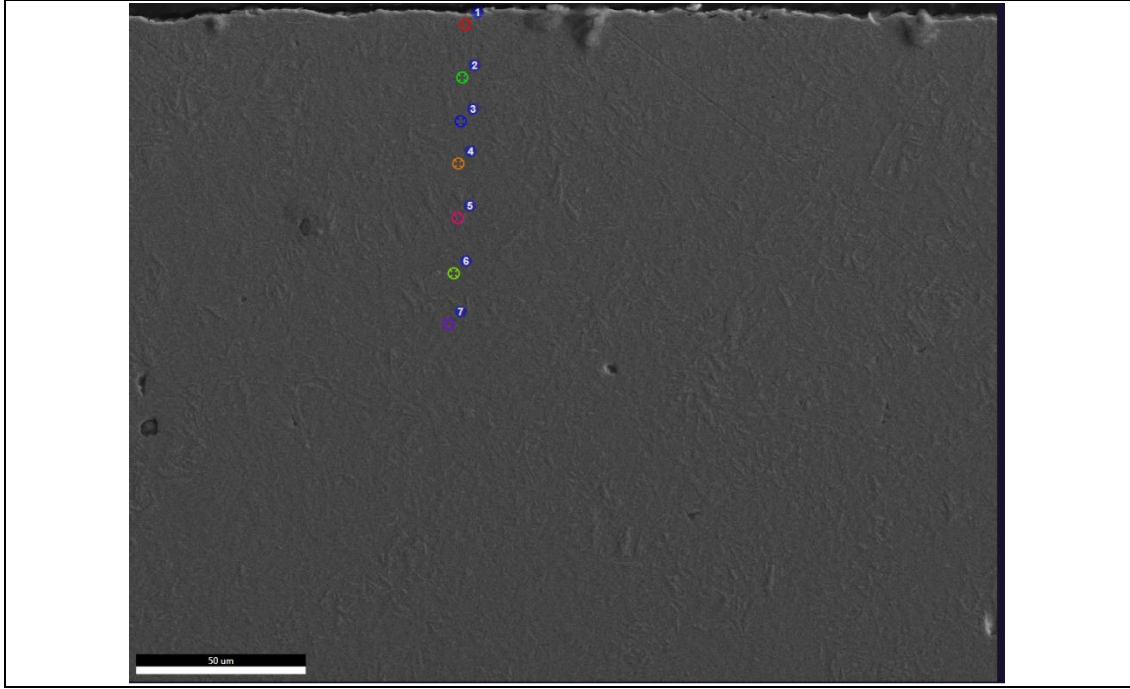
Kaplama bölgesinde elektrosark işleminin bir sonucu olarak çatlaklı ve gözenekli bir bölge elde edilmesinden dolayı sertlik değerleri zaman zaman dalgalanma içerisine girmiştir. Kaplama bölgesi sonrasında nitrürleme bölgesine girilmesiyle, beklendiği gibi, yüzey işlemi uygulanan 3 numune de tutarlı şekilde benzer bir klasik gaz nitrürleme yapısı sertlik karakteristiği göstermişler ve daha sonra çeliğe ait çekirdek sertliği olan ortalama 380 HV değerinde sabitlenmişlerdir.



Şekil 6.27: Yüzeyden metal içerisine doğru değişen mikrosertlik eğrileri.

6.3.2. Kesit Boyunca Noktasal Element Analiz Sonuçları (SEM-EDS)

Aşağıda ilgili numunelerde işaretlenen elemental analiz noktaları ve SEM-EDS sonuçları Şekil 6.28-6.31’da ve Tablo 6.8-6.11’de sırasıyla verilmektedir.



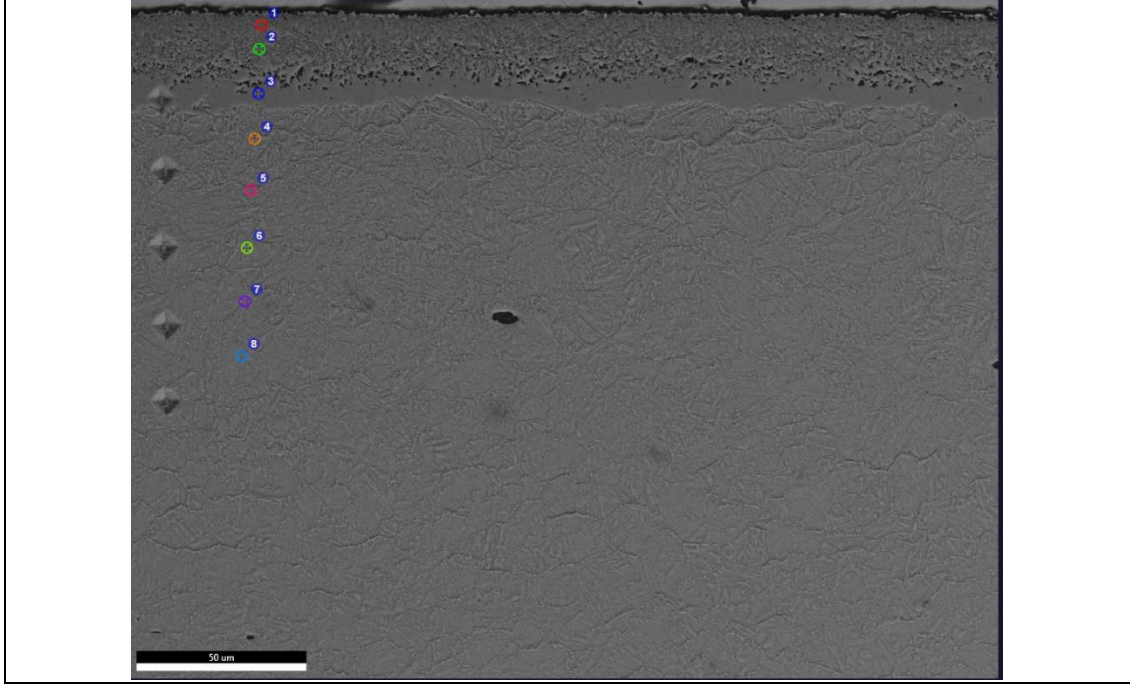
Şekil 6.28: Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış (St) numuneye ait SEM-EDS incelemesi yapılan bölge ve noktalar.

Tablo 6.8: Herhangi Bir Yüzey İşlemi Uygulanmamış (St) Numuneye Ait SEM-EDS İncelemesi Yapılan Bölge Ve Noktaların % Ağırlıkça Elemental Dağılımları.

İşaretlenen Nokta	Element Ağırlığı (%)		
	C	Cr	Fe
1	8,17	2,38	89,44
2	5,41	2,63	91,95
3	5,16	2,37	92,48
4	14,15	2,32	83,53
5	7,39	2,44	90,17
6	5,16	2,56	92,28
7	5,55	2,25	92,2

Herhangi bir yüzey modifikasyon işlemi uygulanmayan 1 numaralı deneyde(St) yapılan EDS incelemesinde, 7 ayrı noktada da DIN 1.8519 çeliği kimyasal kompozisyonunda bulunan elementlerin belli oranlarda bulunduğu gözlemlenmiştir. EDS analizi sonucunda % C oranlarının genel olarak yüksek çıkmasının nedeni, havada bulunan karbon atomlarının malzemeye geçmesinden kaynaklı olduğu

düşünülmektedir. Ayrıca 4. Nuktada diğer noktalara göre daha fazla % C bulunmasının o noktada çelik yapısında bulunan bir karbür çökeltisinin varlığı sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

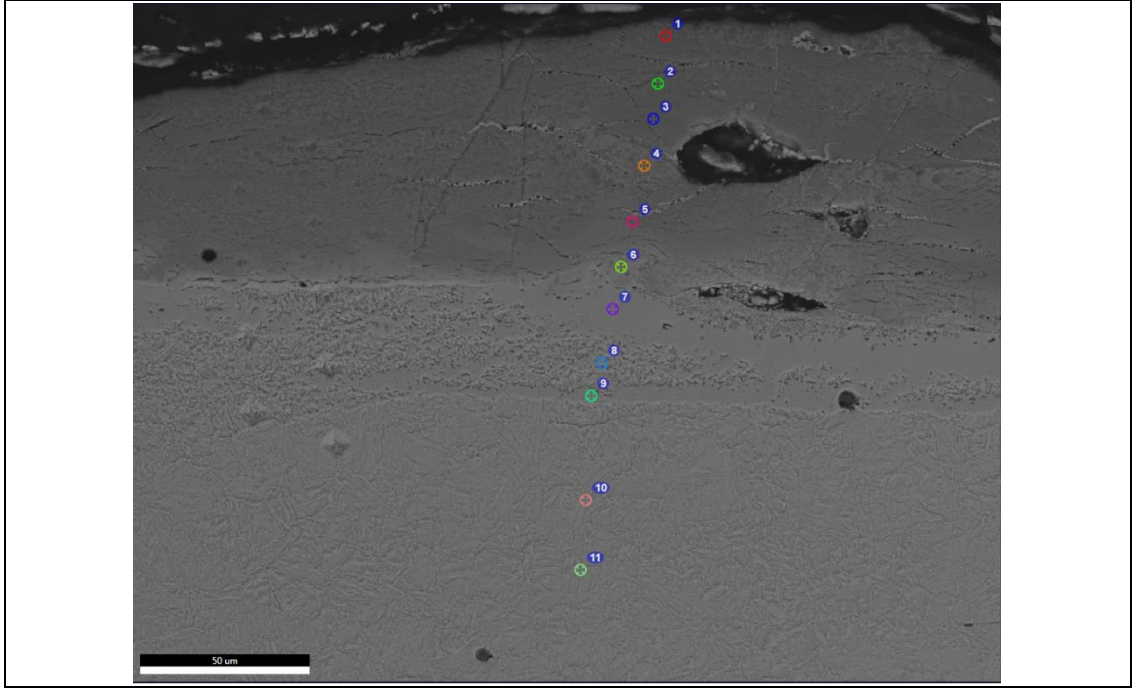


Şekil 6.29: Sadece gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye(GN) ait SEM-EDS incelemesi yapılan bölge ve noktalar.

Tablo 6.9: Sadece Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numuneye(GN) Ait SEM-EDS İncelemesi Yapılan Bölge Ve Noktaların % Ağırlıkça Elemental Dağılımları.

İşaretlenen Nokta	Element Ağırlığı (%)			
	C	N	Cr	Fe
1	4,15	10,23	2,02	83,59
2	3,48	7,46	2,4	86,66
3	3,54	7,19	2,2	87,07
4	3,49	2,7	2,75	91,06
5	4,4	2,73	2,64	90,23
6	3,78	1,91	2,38	91,93
7	3,87	2,21	2,55	91,37
8	4,16	2,41	2,34	91,09

100 saat gaz nitrürleme işlemi uygulanan 2 numaralı deneyde(GN) yüzeyden başlanarak 8 ayrı nokta işaretlenmiş ve EDS incelemeleri yapılmıştır. İncelemeler sonucunda yüzeyden merkeze doğru inildikçe azot konsantrasyonunun beklendiği şekilde azalma eğiliminde olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum difüzyon mekanizmasının ana temasıyla paralellik göstermektedir.



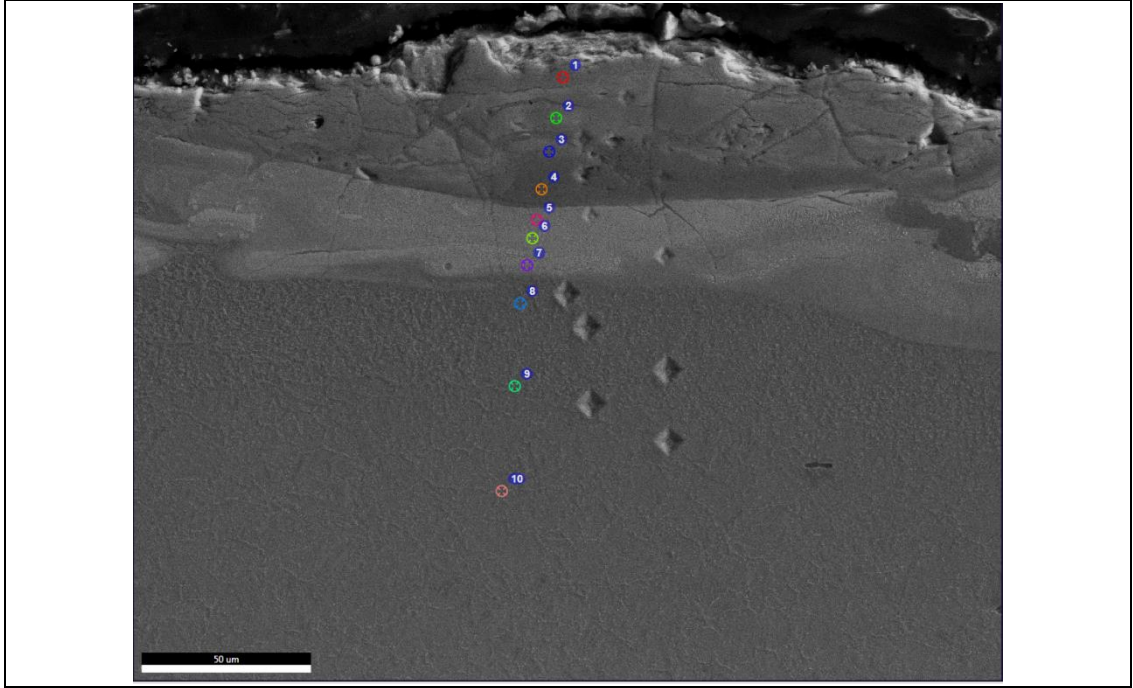
Şekil 6.30: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye (TiGN) ait SEM-EDS incelemesi yapılan bölge ve noktalar.

Tablo 6.10: ESD Yöntemiyle Ti Kaplanmış ve Üzerine Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numuneye (TiGN) Ait SEM-EDS İncelemesi Yapılan Bölge Ve Noktaların % Ağırlıkça Elemental Dağılımları.

İşaretlenen Nokta	Element Ağırlığı (%)				
	C	N	Ti	Cr	Fe
1	3,78	20,15	51,45	1,35	23,26
2	3,15	19,45	54,36	1,21	21,84
3	3,43	20,72	59,58	1,26	15,01
4	3,65	21,04	37,49	1,53	36,29
5	4,3	21,63	46,6	1,37	26,1
6	6,57	12,86	23,79	1,84	54,94
7	5,68	6,14	0,58	2,11	85,48
8	5,92	8,27	X	2,69	83,13
9	3,63	7,14	X	2,2	87,03
10	7,64	4,74	X	2,44	85,18
11	6,41	3,77	X	2,31	87,51

Ti kaplama + 100 saat gaz nitrürleme işlemi uygulanan 3 numaralı deneyde(TiGN) yüzeyden başlanarak 11 ayrı nokta işaretlenmiş ve SEM-EDS incelemeleri yapılmıştır. İncelemeler sonucunda yüzeyden merkeze doğru inildikçe azot konsantrasyonunun beklendiği şekilde azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. ESD yöntemiyle Ti kaplama işlemi sonucu biriktirilen Ti elementinin ağırlıkça oranının 3. Nokta sonrası azalmaya başladığı ve 7. Noktada tamamen son bulunduğu

tespit edilmiştir. Bu durum hem mikrosertlik sonuçlarıyla hem de mikroyapı görselleriyle paralellik göstermektedir.



Şekil 6.31: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye (TaTiGN) ait SEM-EDS incelemesi yapılan bölge ve noktalar.

Tablo 6.11: ESD Yöntemiyle Önce Ta, Sonra Ti Kaplanmış ve Daha Sonra Gaz Nitrürleme İşlemi Uygulanmış Numuneye (TaTiGN) Ait SEM-EDS İncelemesi Yapılan Bölge Ve Noktaların % Ağırlıkça Elemental Dağılımları.

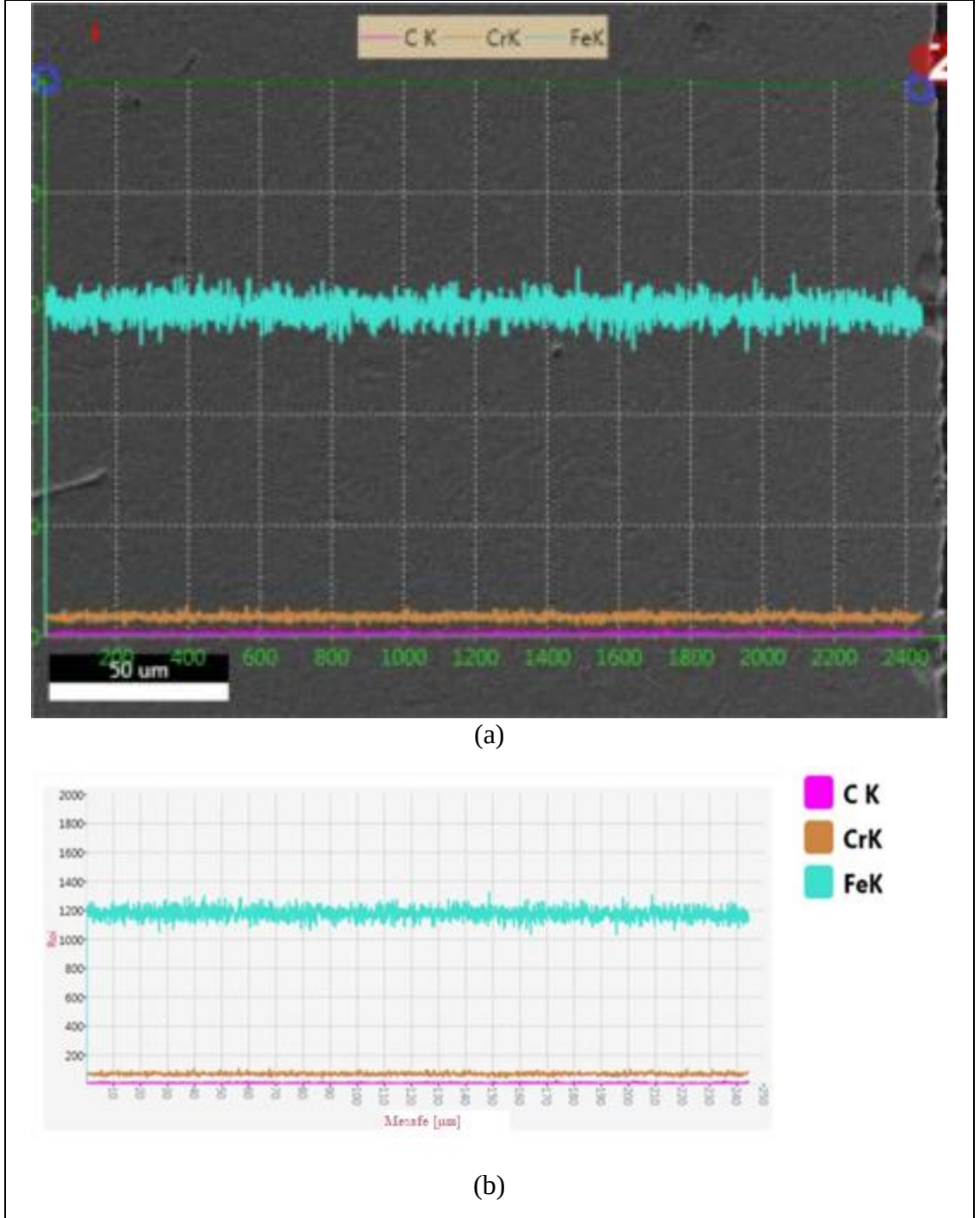
İşaretlenen Nokta	Element Ağırlığı (%)					
	C	N	Ti	Cr	Fe	Ta
1	2,38	16,9	32,26	1,56	29,92	16,97
2	2,94	16,18	25,43	1,48	24,76	29,22
3	2,64	19,99	45,63	1,19	17,11	13,45
4	2,53	22,24	50,78	0,93	15,01	8,51
5	5,24	4,33	1,96	1,84	52,63	34
6	3,82	5,56	X	1,87	55,63	33,11
7	3,17	2,86	X	2,3	60,19	31,48
8	3,4	1,95	X	2,63	87,65	X
9	4,05	6,58	X	2,4	86,96	X
10	3,41	2,17	X	2,32	92,11	X

Ta kaplama, Ti kaplama, 100 saat gaz nitrürleme işlemi uygulanan 4 numaralı deneyde(TaTiGN) yüzeyden başlanarak 10 ayrı nokta işaretlenmiş ve SEM-EDS incelemeleri yapılmıştır. İncelemeler sonucunda yüzeyden merkeze doğru inildikçe

azot konsantrasyonunun beklendiği şekilde azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. ESD yöntemiyle daha sonra kaplanan Ti elementinin 5. Noktaya kadar varlık gösterdiği, 5, 6 ve 7. noktalarda Ta elementinin daha yoğun bulunduğu tespit edilmiştir. İlk 4 noktada da Ta elementinin nispeten daha az miktarda bulunmasının nedeni Ti kaplama işlemi sırasında oluşan ısıdan etkilenerek ergiyip tekrar katılaşmasıdır. Deney 4 için de ESD inceleme sonuçları hem mikrosertlik sonuçlarıyla hem de mikroyapı görselleriyle paralellik göstermektedir.

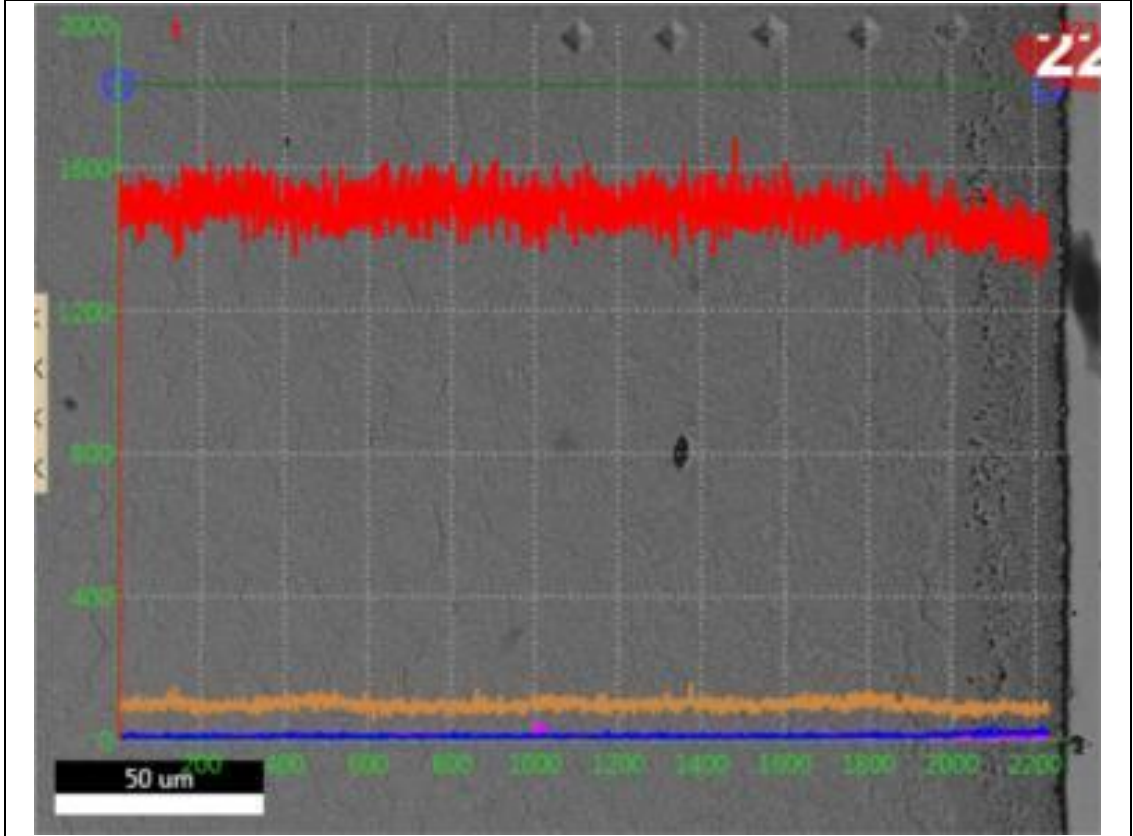
6.3.3. Kesit Boyunca Çizgisel Element Analizlerinin Yapılması (Çizgi SEM-EDS)

Numunelere ait çizgi SEM-EDS spektrumları Şekil 6.32-6.35'te gösterilmiştir.

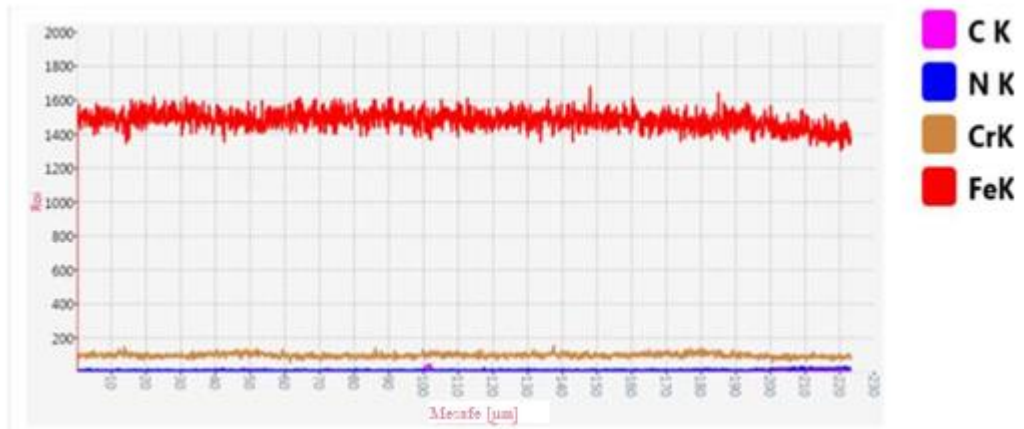


Şekil 6.32: Herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış (St) numuneye ait numunenin;
a) SEM görüntüsü, b) çizgi SEM-EDS spektrumu.

Şekil 6.32’de verilen Deney 1(St)’e ait çizgi SEM-EDS spektrumunda herhangi bir yüzey işlemi olmaması sebebiyle bir değişim olmamıştır.



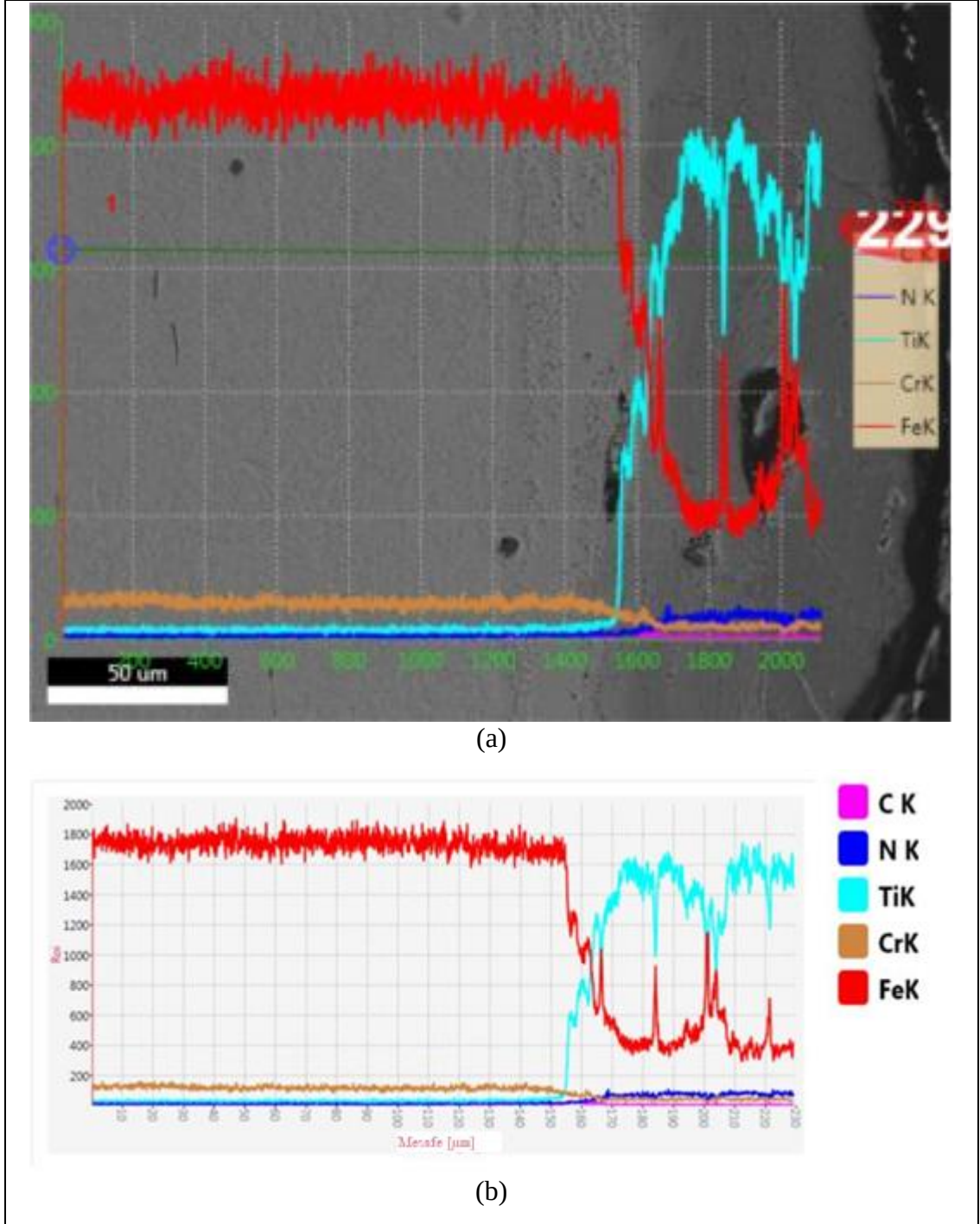
(a)



(b)

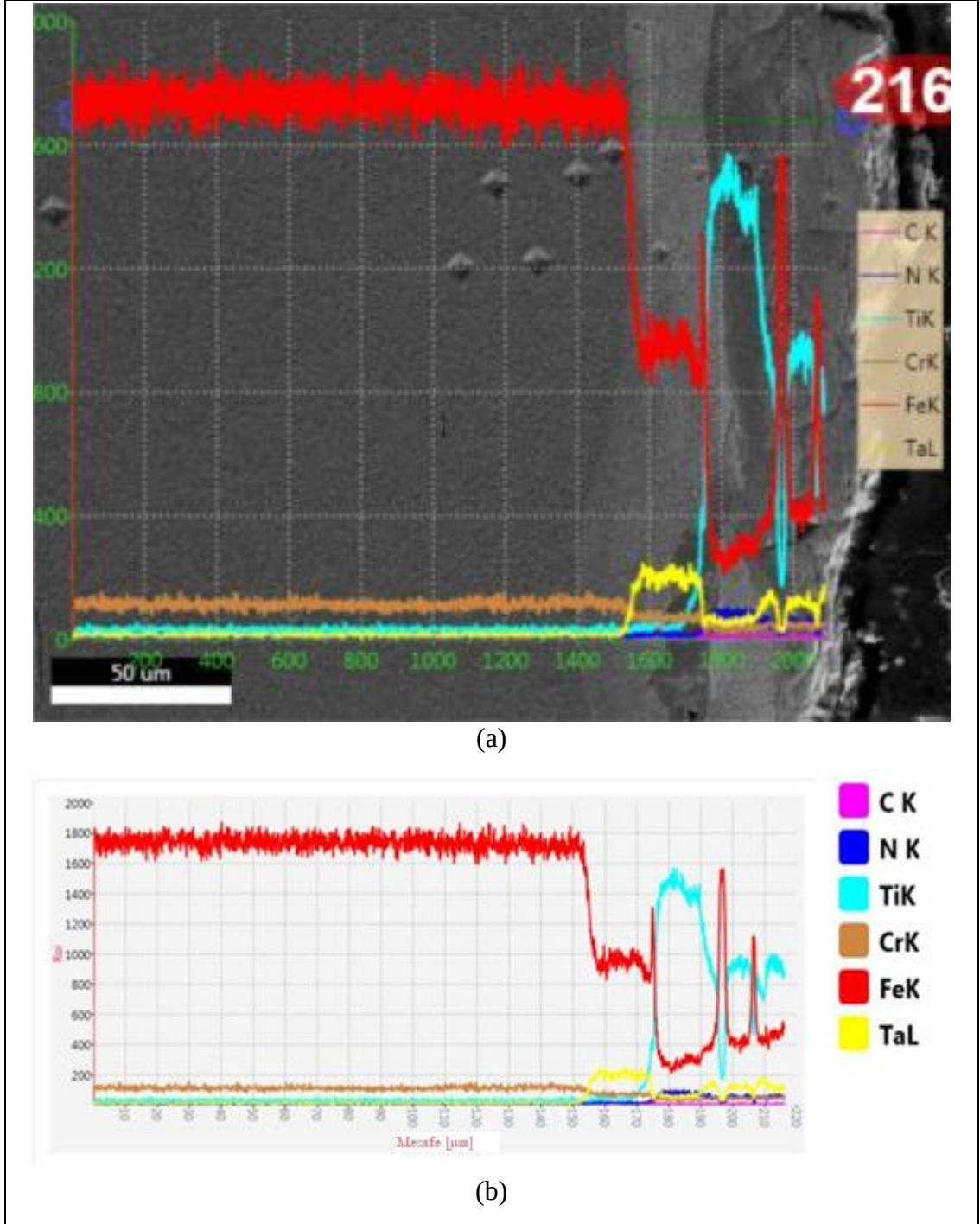
Şekil 6.33: Sadece gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye(GN) ait numunenin;
a) SEM görüntüsü b) çizgi SEM-EDS spektrumu.

Şekil 6.33’de verilen Deney 2(GN)’ye ait çizgi SEM-EDS spektrumunda beyaz tabaka bölgesine gelindiğinde azot miktarının bir miktar artıp demir miktarının düştüğü görülmektedir.



Şekil 6.34: ESD yöntemiyle Ti kaplanmış ve üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye (TiGN) ait numunenin; a) SEM görüntüsü b) çizgi SEM-EDS spektrumu.

Şekil 6.34’de verilen Deney 3(TiGN)’e ait çizgi SEM-EDS spektrumunda kaplama bölgesine girilmesiyle Ti elementinin yoğun bir şekilde arttığı ve Fe miktarının da buna karşılık giderek düştüğü görülmektedir. Ayrıca beyaz tabaka bölgesine gelindiğinde azot miktarının da bir miktar arttığı görülmektedir.



Şekil 6.35: ESD yöntemiyle önce Ta, sonra Ti kaplanmış ve daha sonra gaz nitrürleme işlemi uygulanmış numuneye (TaTiGN) ait numunenin; a) SEM görüntüsü b) çizgi SEM-EDS spektrumu.

Şekil 6.35’de verilen Deney 4(TaTiGN)’e ait çizgi SEM-EDS spektrumunda kaplama bölgesine girilmesiyle Ta elementinin yoğun bir şekilde arttığı ve Fe miktarının da buna karşılık giderek düştüğü, sonrasında Ti kaplama bölgesine girildiğinde Ti elementine ait pikin arttığı, beyaz tabaka bölgesine gelindiğinde azot miktarının da bir miktar arttığı görülmektedir.

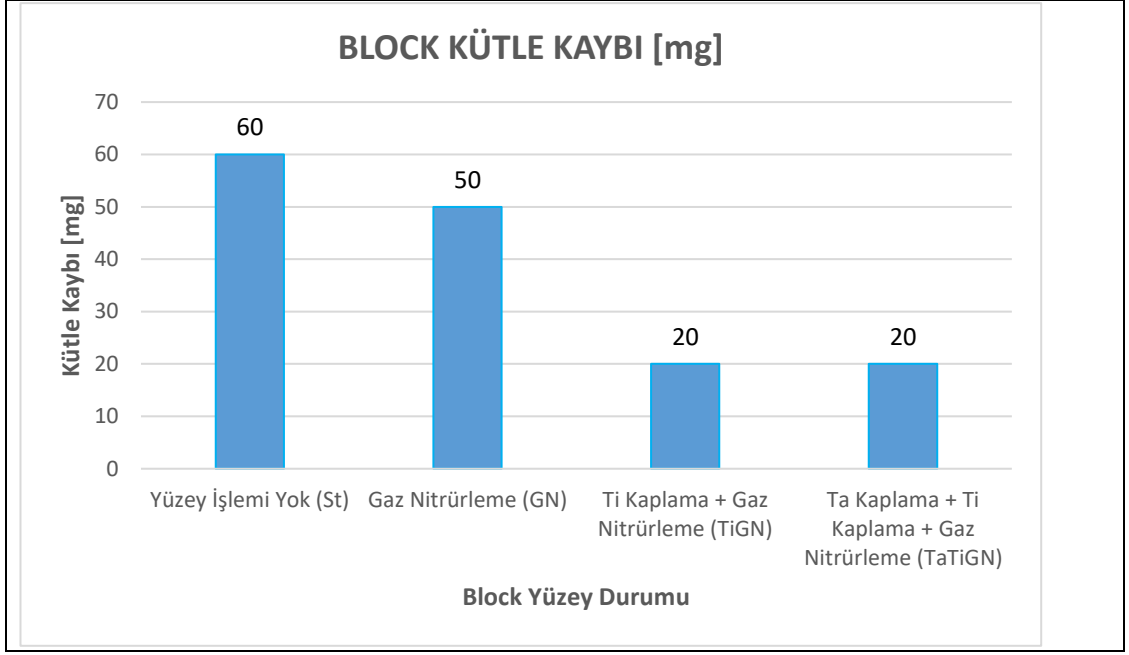
6.4. Aşınma Testi Sonuçları

Aşınma testleri uygulanan block numunelere ait test öncesi ve sonrası kütleler ölçülmüş ve aşınma testi sırasında numunelerin kaybettiği kütleler hesaplanmıştır. Ayrıca kullanılan aşınma test cihazına ait derinlik sensörü yardımıyla anlık olarak konum ve aşınma derinliği miktarları da hesaplanmıştır.

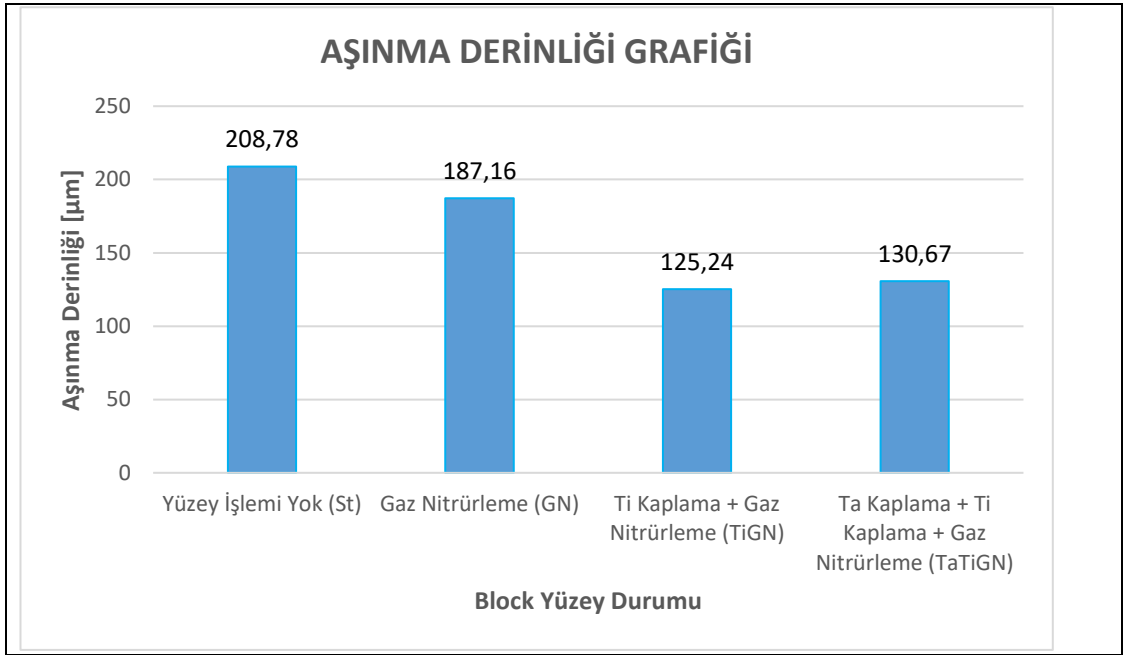
Uygulanan aşınma testlerine ait sonuçlar Tablo 6.12, Şekil 6.36 ve Şekil 6.37’de gösterilmiştir.

Tablo 6.12: Numunelere Uygulanan Aşınma Testine Ait Kütle Değişim Sonuçları.

NUMUNE KODU		St	GN	TiGN	TaTiGN
SONUÇLAR	Block İlk Ağırlığı (g)	7,94	8,13	8,15	7,99
	Block Son Ağırlığı (g)	7,88	8,08	8,13	7,97
	Block Ağırlık Farkı (g)	0,06	0,05	0,02	0,02
	Toplam Aşınma Derinliği (µm)	208,78	187,16	125,24	130,67

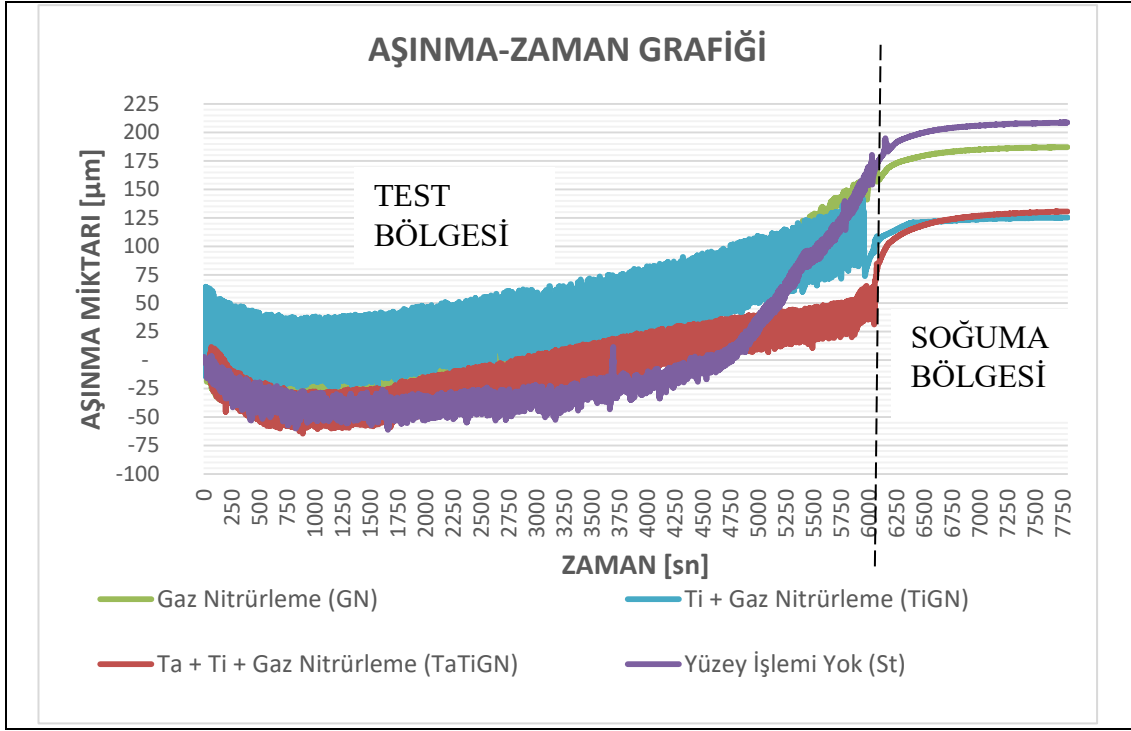


Şekil 6.36: Aşınma testi sonucu oluşan block kütle kaybı.



Şekil 6.37: Aşınma testi sonucu oluşan aşınma derinliği.

Aşınma testi süresince derinlik sensörü yardımıyla anlık olarak ölçülen ve kaydedilen konum verileri birleştirilerek Şekil 6.38'deki aşınma-zaman grafiği elde edilmiştir.



Şekil 6.38: Aşınma testi boyunca anlık olarak oluşan aşınma-zaman grafiği.

Uygulanan aşınma test süresi 100 dk yani 6000 saniyedir. Aşınma-zaman grafiğindeki değerler anlık olarak sensörden okunan değerleri aldığından testin çalıştığı zamandaki kısımda titreşimli bir görsel ortaya çıkmıştır. Bu sebeple ilk 6000 saniyeyi kapsayan kısma aşınma-zaman grafiğinin ilk bölgesi, daha sonra sürtünerek ısınan numunelerin soğuyarak oda sıcaklığına dönmeleri için beklenen 30 dk yani 1800 saniyelik kısmı kapsayan bölgeye aşınma-zaman grafiğinin ikinci bölgesi kabul edilebilir. Isınarak genleşen numuneler soğudukça gerçek aşınma miktarları ortaya çıkmıştır.

Yapılan aşınma test sonuçlarına göre dubleks kaplama yapılan numunelerin yalnızca gaz nitrürleme yapılan numuneden daha iyi aşınma dayanımı sergilediği, yalnızca gaz nitrürleme işlemi yapılan numunenin de herhangi bir yüzey işlemi uygulanmayan numuneden daha iyi aşınma dayanımı sergilediği tespit edilmiştir. Dubleks kaplamalar için aşınma dayanımındaki bu artışın elde edilen oldukça sert ve aşınmaya karşı dayanıklı olması ile bilinen TiN , Ti_2N ve Ta_2N fazlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Titanyumun tantalum üzerine kaplandığı, üzerine gaz nitrürleme işlemi uygulanan test numunesinde, tantalumun titanyuma göre daha yüksek sertlik değerleri göstermesi sebebiyle, yalnızca titanyum kaplanan ve üzerine gaz nitrürleme

işlemi uygulanan test numunesinden daha iyi bir aşınma dayanımı beklenmesine rağmen neredeyse yalnızca titanyum kaplama yapılan numune ile eşdeğer aşınma dayanımı göstermiştir. Bunun nedeninin yapıda bulunan fazlardan ara yüzeyli ve geçişli yapının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada DIN 1.8519 nitrasyon çeliğine 3 tür kaplama yapılmıştır.

- i) Sadece gaz nitrürleme işlemi (100 sa) (Karşılaştırma amacıyla)
- ii) ESD yöntemi ile titanyum biriktirme, sonrasına gaz nitrürleme işlemi (100 sa)
- iii) ESD yöntemiyle önce tantalyum, üzerine titanyum biriktirme, daha sonra gaz nitrürleme işlemi (100 sa)

2 ve 3 numarada belirtilen kaplamalarda dubleks kaplama elde edilmiştir. Elde edilen dubleks kaplanmış numuneler sadece gaz nitrürleme işlemi uygulanan ve herhangi bir yüzey modifikasyon yöntemi uygulanmayan numuneler ile karşılaştırılmış ve aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

- Yüzeyden yapılan XRD analizleri sonucunda beklendiği üzere hem kaplamaları içeren nitrürlü bileşikler (TiN , Ti_2N ve Ta_2N) (dış tabaka) hem de beyaz tabaka fazı (Fe_3N) (iç tabaka) aynı numune üzerinde tespit edilmiştir.
- Yalnızca gaz nitrürleme işlemi uygulanan numunede ortalama 23,86 μm kalınlığında beyaz tabaka bölgesi oluşmuştur.
- ESD ile titanyum kaplama yapıp nitrürleme işlemi uygulanan numunede ortalama 45,95 μm kalınlığında ESD kaplama bölgesi, bu kaplamanın altında ise 14,05 μm kalınlığında beyaz tabaka elde edilmiştir.
- Önce tantalyum, üzerine titanyum kaplama, sonrasında gaz nitrürleme işlemleri uygulanan numunede, üst katmanda ortalama 35,05 μm kalınlığında titanyum nitrür fazlarından oluşan bölge, bu bölgenin altında ortalama 24,14 μm kalınlığında tantalyum nitrür fazlarından oluşan bölge, bu kaplama bölgelerinin altında da 15,68 μm kalınlığında beyaz tabaka elde edilmiştir.
- Altlık malzemenin ($380HV_{0,025}$) olan mikrosertlik değerleri tüm kaplamalarda arttığı ve en yüksek değere dubleks kaplamalı numunelerde ulaşıldığı görülmüştür.

- Mikrosertlik testlerine göre ESD kaplama işlemi sonrası titanyum kaplama yapılan bölgenin maksimum 982 HV_{0,025}, tantalyum kaplama yapılan bölge ise maksimum 1064 HV_{0,025} sertlik değerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- Sadece gaz nitrürleme işlemi uygulanan numunede beyaz tabaka bölgesinde 1289 HV_{0,025} maksimum sertliği görülürken, dubleks kaplama yapılan numunelerin kaplama olan bölgesinde, titanyum nitrür oluşturulan numune 2181 HV_{0,025}, tantalyum nitrür ve titanyum nitrür oluşturulan numune ise 2162 HV_{0,025} gibi oldukça yüksek sertlik değerlerine ulaştığı görülmüştür.
- Numunelere uygulanan aşınma testi kütle kaybı sonuçlarına göre yüzey işlemi olmayan, gaz nitrürleme işlemi uygulanan, titanyum ile çok katmanlı yapı oluşturulan, tantalyum ve titanyum ile dubleks yapı oluşturulan malzemeler sırasıyla 60, 50, 20, 20 miligram kütle kaybetmişlerdir.
- Buna göre çok katmanlı yapı elde edilen malzemeler en az kütle kaybı göstererek aşınmaya karşı daha dayanıklı bir profil sergilemişlerdir.
- Derinlik sensörü tarafından ölçülen değerlere göre ise, yalnızca gaz nitrürleme işlemi uygulanan malzeme işlem olmayan malzemeye göre %11 aşınma dayanımı gösterirken, titanyum ile dubleks yapı oluşturulan malzeme %41, tantalyum ve titanyum ile dubleks yapı oluşturulan malzeme %37 oranında aşınma dayanımı sağlamıştır.
- Aşınma testi sonuçları çok katmanlı yapı oluşturulan malzemelerin aşınma dayanımının bariz bir şekilde arttığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Johnson R. N., Sheldon G. L., (1986), “Advances in the Electrospark Deposition Coating Process”, Journal of Vacuum Science & Technology A, v. 4(6), 2740-2746.
- [2] Radek N., Bartkowiak K., (2010), “Performance Properties of Electro-spark Deposited Carbide-Ceramic Coatings Modified by Laser Beam”, In: Parriott C., “Physics Procedia”, 5th Edition, 417-423.
- [3] Tang S. K., (2009), “The Process Fundamentals and Parameters of Electro-Spark Deposition”, Master Thesis, Waterloo University.
- [4] Korkmaz K., Ribalko A. V., (2011), “Effect of Pulse Shape and Energy on the Surface Roughness and Mass Transfer in the Electrospark Coating Process”, Kovove Materials, 49, 265-270.
- [5] Sheldon G. L., Wank R., Clark R. A., (1988), “Characteristics of Ni-Ti Surface Alloys Formed by Electrospark Deposition”, Surface & Coating Technology, 36, 445-454.
- [6] Korkmaz K., (2015), “Investigation and Characterization of Electrospark Deposited Chromium Carbide-Based Coating on the Steel”, Surface & Coating Technology, 272, 1-7.
- [7] Deng X., Ju D., (2015), “Prediction of Phase Composition and Nitrogen Concentration During the Nitriding Process in Low-Alloy Steel”, Material Research, vol.19, n.2, pp.353-359.
- [8] Mittermeijer E. J., (2013), “Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing”, In: Dossett J., Totten G. E., “Heat Treating Fundamentals and Processes”, Vol 4A, ASM Handbook, ASM International.
- [9] Alpaslan Ö., (2011), “Surface Treatment of Heat Treatable Steels via Nitriding and Thin CrN Coating”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [10] Scheider L. M., Chatterjee S. M., (2013), “Introduction to Surface Hardening of Steels”, In: Dossett J., Totten G. E., “Heat Treating Fundamentals and Processes”, Vol 4A, ASM Handbook, ASM International.
- [11] Lupulescu A., Colinge J. P., (2007), “Diffusion-Based Processes”, In: Groza J. R., Shackelford J. F., “Material Processing Handbook”, CRC Press.
- [12] Lutz J., (2010), “Diffusion Behavior and Phase Formation for Ion Implanted Austenitic Metal Alloys”, Doctoral Thesis, Leipzig University.
- [13] Farokhzadeh K., Edrissy A., (2017), “Surface Hardening by Gas Nitriding”, In: Shahjahan M., “Comprehensive Materials Finishing”, Vol 2, Elsevier.

- [14] Spies H. J., Dalke A., (2014), "Case Structure and Properties of Nitrided Steels", In: Hashmi S., Comprehensive Materials Processing, Vol 12, Elsevier.
- [15] Lai G. Y., (2007), "High Temperature Corrosion and Materials Applications", ASM International.
- [16] Somers M. A. J., (2013), "Nitriding and Nitrocarburizing; Current Status and Future Challenges", Heat Treat & Surface Engineering Conference & Expo 2013, Chennai, India. 16 - 18 May.
- [17] Önder G., (2012), "Gaz Nitrürlemede İşlem Parametrelerinin 34CrAlNi7 Çeliğinin Mekanik Özelliklerine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi
- [18] Pye D. (2003), "Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing", 1st Edition, ASM International
- [19] Mikrosan Makine ve Kalıp San. A.Ş Isıl İşlem Birimi Metalografi Laboratuvarı Deneysel Çalışmaları
- [20] Kaufmann H., (1995), "Industrial Applications of Plasma and Ion Surface Engineering", Surface & Coating Technology, 74-75, 23-28.
- [21] Korwin M. K., Morawski C. D., Tymowski G. J., Liliental W. K., (2004), "Design of Nitrided and Nitrocarburized Materials", In: Totten G. E., Funutani K., Xie L, "Handbook of Metalurgical Process Design", 1st Edition, CRC Press.
- [22] Alsaran A., Çelik Ç., Karakan M., Yetim F., (2003), "Yüzey Mühendisliğinde Yeni Bir Yaklaşım;Dubleks Yüzey İşlemi", Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9, 1-7.
- [23] Felini C. P., Souza F. S., Marin G., Probst S. M. H., Binder G., Klein A.N., (2017), "Corrosion Resistance of Low-Carbon Steel Modified by Plasma Nitriding and Diamond-Like Carbon", Diamond & Related Materials, 80, 153-161.
- [24] Morita T., Inoue K., Ding X., Usui Y., Ikenaga M., (2016), "Effect of Hybrid Surface Treatment Composed of Nitridingand DLC Coating on Friction-Wear Properties and Fatigue Strength of Alloy Steel", Materials Science & Engineering A, 661, 105-114.
- [25] Gronostajski Z., Hawryluk M., Widomski P., Kaszuba M., Ziembra J., Smolik J., (2017), "Influence of the Application of a PN+CrN Hybrid Layer on Improvement of the Lifetime of Hot Forging Tools", International Conference on the Technology of Plasticity, Cambridge, United Kingdom, 17-22 September.
- [26] Myslinski P., Szparaga L., Gilewicz A., Mydlowska K., (2017), "Investigations of the Thermo Mechanical Stability of Hybrid Layers for Tribological Applications: Nitrided Layer / CrCN Coating System", Vacuum, 148, 276-285.

- [27] Efeoğlu I., Çelik A., (2001), “Mechanical and Structural Properties of AISI 8620 Steel TiN Coated, Nitrided and TiN Coated + Nitrided”, *Materials Characterization*, 46, 311-316
- [28] Ma S., Li Y., Xu K., (2001), “The Composite of Nitrided Steel of H13 and TiN Coatings by Plasma Duplex Treatment and the Effect of Pre-nitriding”, 137, 116-121.
- [29] Meletis E. I., Erdemir A., Fenske G. R., (1995), “Tribological Characteristics of DLC Films and Duplex Plasma Nitriding / DLC Coating Treatments”, 73, 39-45.
- [30] Durdu S., Aktuğ S. L., Korkmaz K., (2013), “Characterization and Mechanical Properties of the Duplex Coatings Produced on Steel by Electro-Spark Deposition and Micro-Arc Oxidation”, *Surface & Coating Technology*, 236, 303-308.
- [31] NSAI, (2018), *Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method*, I.S. EN ISO 6507-1:2018, National Standards Authority of Ireland.
- [32] Bernoulli D., Müller U., Schwarzenberger M., Hauert R., Spolenak R., (2013), “Magnetron Sputter Deposited Tantalum And Tantalum Nitride Thin Films: An Analysis Of Phase, Hardness And Composition”, *Thin Solid Films*, 548, 157-161.
- [33] Çeçil Ö., Kılınç B., Şen Ş., (2014), “AISI D2 Yüzeyinde Oluşturulan Tin Kaplamanın Aşınma Özellikleri”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 291-296.
- [34] Yılmaz H., (2008), “Titanyum Ve Titanyum Alaşımlarının Yüzey Özelliklerinin Plazma (İyon) Nitrürleme İle Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [35] Korwin M. J., Morawski C. D., Tymowski G. J., Liliental W. K., (2004), “Design of Nitrided and Nitrocarburized Materials”, In: Totten G.E., Funutani K., Xie L., “*Handbook of Metallurgical Process Design*”, 1st Edition, CRC Press.

ÖZGEÇMİŞ

Ferhat TOSUN 1992 yılında Aydın'ın Nazilli ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Nazilli Fatih İlköğretim Okulu'nda, lise eğitimini Nazilli Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne başladı ve lisans eğitimini 2015 yılında tamamladı. 2017 yılı bahar döneminde lisansüstü eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladı. 2016 yılından bu yana Mikrosan Makine ve Kalıp San. A.Ş bünyesindeki ısıtma işlem biriminde görev yapmaktadır.